

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

This Document contains information affecting the National Defense of the United States, within the meaning of Title 18, Sections 793 and 794, of the U.S. Code, as amended. Its transmission or revelation of its contents to or receipt by an unauthorized person is prohibited by law. The reproduction of this form is prohibited.

INFORMATION REPORT

CONFIDENTIAL/CONTROL - U.S. OFFICIALS ONLY
SECURITY INFORMATION

50X1-HUM

COUNTRY	East Germany	REPORT	
SUBJECT	Publications on Metallurgy	DATE DISTR.	11 September 1953
DATE OF INFO.		NO. OF PAGES	1
PLACE ACQUIRED		REQUIREMENT NO.	RD
		REFERENCES	50X1-HUM

THE SOURCE EVALUATIONS IN THIS REPORT ARE DEFINITIVE.
THE APPRAISAL OF CONTENT IS TENTATIVE.

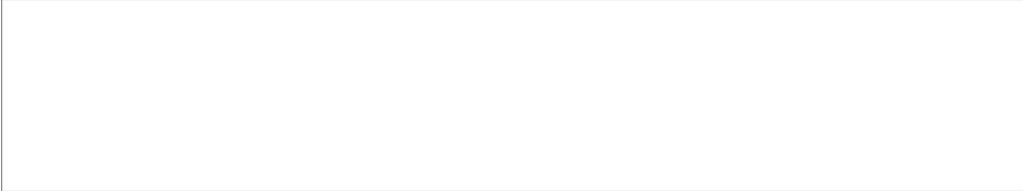
50X1-HUM



~~IR~~ Enclosures:

- (A) Book entitled Elektrometallurgie der waessrigen Loesungen by W. G. Ageyevkov and J. A. Kakovski, published by Verlag Technik, Berlin in 1952¹ (1 book)
- (B) Publication by Prof. Dr. O. Erbacher and Dr. M. Ebert, entitled Ueber einatomare Deckenschichten auf Uranmetall bei Temperaturen bis 220° C, No. 4 of Metallkundliche Berichte, published by Verlag Technik, Berlin in 1951 (1 booklet)

50X1-HUM



01/1953

U-400

CONFIDENTIAL/CONTROL - U.S. OFFICIALS ONLY

SEP 26 9 36 AM '53

STATE	ARMY	NAVY	AIR	FBI	AEC	OCD	x		
-------	------	------	-----	-----	-----	-----	---	--	--

CONFIDENTIAL CONTROL
U.S. OFFICIALS ONLY
SECURITY INFORMATION

METALLKUNDLICHE BERICHTE

50X1-HUM

BAND 4

Über einatomare Deckschichten auf Uranmetall bei Temperaturen bis 220° C

Von

Prof. Dr. O. Erbacher † und Dr. M. Ebert, Taifingen



VERLAG TECHNIK BERLIN

CONFIDENTIAL CONTROL
U.S. OFFICIALS ONLY

METALLKUNDLICHE BERICHTE · BAND 4
HERAUSGEBER: W. KÖHLER

**Über einatomare
Deckschichten auf Uranmetall
bei Temperaturen bis 220° C**

Von

Prof. Dr. O. Erbacher † und Dr. M. Ebert, Taifingen



VERLAG TECHNIK BERLIN

1951

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/05/11 : CIA-RDP80S01540R002600110005-2

Alle Rechte vorbehalten
Copyright 1951, Verlag Technik GmbH., Berlin NW 7
Lizenz Nr. 201
Dg. Nr. 640/12/51 Deutsche Demokratische Republik
VEB Deutsche Graphische Werkstätten, Leipzig

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/05/11 : CIA-RDP80S01540R002600110005-2

Die bisherigen Untersuchungen über den Korrosionsschutz, den die einatomare Bedeckung eines unedlen Metalls mit edleren Atomen bewirkt, wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wird nun die Frage, ob dieser neuartige Korrosionsschutz unter gewissen Bedingungen auch bei erhöhter Temperatur eintritt, durch Untersuchung des Systems Uranmetall/Kupferionen entschieden. Uranmetall unterliegt in wäßriger Lösung bei erhöhter Temperatur (ohne Schutz) bekanntlich einer kräftigen Korrosion. Als Lösungsmittel wurde bei den nachstehend beschriebenen Versuchen konz. Ammoniak gewählt; doch ist zu erwarten, daß selbst eine stärkere Herabsetzung der Ammoniakkonzentration keine grundsätzliche Änderung in den Versuchsergebnissen zur Folge haben wird. Bei Ausnützung der bei dieser Untersuchung gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen läßt sich weiter erhoffen, daß der durch einatomare Bedeckung mit Kupferatomen beim Uran erzielte Korrosionsschutz auch für eine noch längere Zeitdauer und bei noch höheren Temperaturen bewirkt werden kann, als dies in dieser Arbeit bereits gelungen ist.

Austauschvorgang: $U + 2Cu^{2+} = U^{4+} + 2Cu$.

Ionengleichgewicht des edleren Metalls besteht zwischen Cu^{2+} und $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (Kupferamminkomplex).

Gewichtsbestimmung der Metalle:

Cu-Bestimmung. Die Cu-Bestimmung erfolgte, wie in der früheren Arbeit bei dem System II angegeben ist.

U-Bestimmung. Die Bestimmung der in Lösung gegangenen U-Menge erfolgte durch Wägung der verwendeten Uranbleche vor und nach dem Versuch. Vor der Rückwägung der Uranbleche wurde das auf der Oberfläche gebildete Uranoxyd entfernt, indem die Bleche 60 sec mit konz. Salpetersäure, 60 sec mit Wasser und schließlich noch 60 sec mit Methylalkohol behandelt wurden.

Ausführung der Versuche:

Etwa 2 bis 3 mm dicke Uranproben wurden zunächst in Bleche von etwa 3×7 mm zersägt; die erhaltenen Bleche wurden sodann mit be-

sonders gereinigten Feilen bearbeitet. Daß das Uran durch die Bearbeitung mit den gehärteten Stahlfeilen nicht durch Spuren Eisen verunreinigt wurde, konnte durch das Ausbleiben der Eisenreaktionen bei der qualitativen Analyse der Feilspäne und der Bleche sichergestellt werden. Das Metall läuft an der Luft bereits in wenigen Stunden an, nach zwei bis drei Tagen hat es eine stahlblaue Farbe angenommen.

Die Herstellung der Kupfer-Tetraminlösungen erfolgte anfangs durch Schütteln von metallischem, durch Elektrolyse gereinigtem Kupfer in konz. Ammoniak unter Luftzutritt. Später wurde Kupferoxyd mit konz. Ammoniak 2 Std. kräftig geschüttelt; das nichtgelöste Kupferoxyd wurde abfiltriert. Der Cu-Gehalt der Lösungen wurde kolorimetrisch bestimmt.

Bei den Versuchen wurden die Uranbleche in Glaskölbchen mit 2 cm³ konz. Ammoniak (25%) und 1 cm³ Luft eingeschmolzen. Die verschlossenen Kölbchen wurden dann, falls eine visuelle Beobachtung erfolgen sollte, in ein gleichfalls mit Ammoniak gefülltes Bombenrohr eingeschmolzen und im Wasser- bzw. Ölbad erhitzt.

Die Mehrzahl der Kölbchen wurde in eisernen Autoklaven mit Bleidichtung eingeschlossen und im elektrischen Ofen erhitzt. Die Öfen wurden vorgeheizt. Die Temperaturverteilung in den Öfen wurde vor und nach dem Versuch gemessen; hieraus ergab sich die Erhitzungstemperatur der Autoklaven.

Feststellung der Auflösungsgeschwindigkeit des Urans.

Zunächst wurde ohne Zugabe von Kupfer zur Lösung das Auftreten folgender Korrosionsstufen festgestellt:

Stufe 1: Es treten Anlauffarben in folgender Reihenfolge auf: violett, stahlblau, olivgrün; an der Metalloberfläche bilden sich von Anfang an kleine Gasbläschen, die langsam wachsen.

Stufe 2: Ein lebhafter ununterbrochener Gasstrom löst sich von der Metalloberfläche ab, und sichtbare starke Korrosion setzt ein. Dabei tritt an der Oberfläche Lochfraß ein. Weiter entstehen in den dicken Blechen explosionsartig tiefe Krater, die das äußere Metall in scharfen Zacken wegbiegen. Erst vom Beginn der Stufe 2 ab war ein Gewichtsverlust der Uranbleche feststellbar. Die Abhängigkeit des Beginns der stürmischen Gasentwicklung von der jeweiligen Temperatur ist aus Tafel 1 ersichtlich.

Tafel 1
Auflösungsgeschwindigkeit der Uranbleche

Nr.	Temperatur	Einsetzen der heftigen Gasentwick- lung nach min	Beginn der Schlamm- ausscheidung nach min	Ein- waage g	Verlust mg	Verlust/ Ober- fläche mg/mm ²
	° C					
1	100	15	85	2,8970	4,1	
2	100	15	85	2,9597	5,6	
3	120		34	2,0761	0,9	
4	120		34	1,7070	1,4	
5	130		30	2,3900	3,0	
6	130		30	2,3263	3,4	
7	140		23	2,6573	4,2	
8	140		23	3,0174	5,0	
9	150		17	3,1238	4,8	
10	150		17	4,3148	5,2	
11	150—155	3,5	17	2,1300	7,8	0,054
12	150—155	3,5	17	2,3793	8,3	0,046
13	160		14	3,0835	5,3	
14	160		14	3,0656	5,8	
15	170		12	2,2441	7,8	
16	170		12	2,2981	7,5	
17	172—175	4	11,5	2,2073	7,5	0,0506
18	180		10	2,8798	9,5	
19	180		10	1,9952	8,4	
20	180—182	2,5—3	10 (9,5)	2,7894	9,4	
21	180—182	2,5—3	10 (9,5)	2,1316	8,4	
22	190		8	2,2492	3,9	
23	190		8	1,9500	4,6	
24	190	2,5	8	2,8942	14,1	0,0765
25	190	2,5	8	2,9321	13,9	0,0765
26	200		6	2,1937	5,8	
27	200		6	2,8282	6,5	
28	210		5	3,0126	3,0	
29	210		5	3,0372	4,7	
30	210—215	1,5	4,5	2,3359	11,0	
31	210—215	1,5	4,5	2,5342	10,8	

Stufe 3: Schwarzer Schlamm, der im wesentlichen aus Urandioxyd besteht, wird gebildet. Die Temperaturabhängigkeit dieser Schlamm-
bildung ist ebenfalls aus Tafel 1 ersichtlich.

Weiterhin wurde der Zeitpunkt des Einsetzens der Korrosionsstufe 3 für verschiedene Temperaturen festgestellt. Gleichzeitig wurde die Temperaturabhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit nach dem Beginn der Stufe 3 gemessen.

Tafel 2
Auflösungsgeschwindigkeit
der Uranbleche bei kurzen Versuchszeiten

Nr.	Temperatur ° C	Versuchszeit min	Einwaage g	Verlust mg	Verlust / Oberfläche mg/mm ²	Mittlerer Verlust mg	Verlust mg*) min
1	150	17	2,1300	7,8	0,054	8,05	3,05 : 5 = 0,61
2	150	17	2,3793	8,3	0,046		
3	150	22	2,6983	11,6	0,065	11,1	5,8 : 5 = 1,16
4	150	22	1,7529	10,6	0,071		
5	150	27	2,5707	17,0	0,081	16,9	
6	150	27	2,6518	16,8	0,0815		
7	172—175	11,5	2,2073	7,5	0,0506	7,5	3,6 : 5 = 0,72
8	172—175	16,5	2,1604	10,6	0,0663		
9	172—175	16,5	2,7797	11,6	0,0818	11,1	4,7 : 5 = 0,94
10	172—175	21,5	2,9841	15,8	0,0755		
11	182	10	2,7894	9,4	0,048	8,9	5,65 : 5 = 1,13
12	182	10	2,1316	8,4	0,045		
13	182	15	2,4670	14,4	0,073	14,55	1,45 : 5 = 0,29
14	182	15	2,7377	14,7	0,070		
15	182	20	1,7248	16,2	0,114	16,0	
16	182	20	1,2650	15,8	0,114		
17	190	8	2,8942	14,1	0,0765	14,0	1,7 : 5 = 0,34
18	190	8	2,9460	13,9	0,0765		
19	190	13	1,5652	15,8	0,1091	15,7	2,8 : 5 = 0,56
20	190	13	1,7908	15,6	0,1121		
21	190	18	1,2852	18,3	0,143	18,5	
22	190	18	4,1898	18,7	0,0824		
23	212	4,5	2,3359	11,0	0,065	10,9	5,7 : 3 = 1,9
24	212	4,5	2,5234	10,8	0,056		
25	212	7,5	2,1942	16,2	0,099	16,6	5,0 : 3 = 1,67
26	212	7,5	2,8837	17,0	0,089		
27	212	10,5	1,9854	21,6	0,15	21,6	
28	212	10,5	2,8681	21,6	0,111		

$$*) \frac{\text{Differenz der Verluste}}{\text{Differenz der Versuchszeiten}} = \frac{\text{Verlust in mg}}{\text{min}}$$

In den ersten 10 min nach Beginn der Korrosionsstufe 3 beträgt der Gewichtsverlust je Blech und min im Mittel 0,93 mg. Aus der starken Streuung der berechneten, auf die Oberflächeneinheit bezogenen Verluste ist zu entnehmen, daß die Korrosion keine Funktion der ursprünglich vorliegenden Oberfläche ist, sondern daß die absolute Oberfläche in unkontrollierbarer Weise und in zufälligem Ausmaß durch Korrosion bzw. Lochfraß verändert wird.

Ungewiß war zunächst die Steigerung des Gewichtsverlustes je min, die bei zunehmender Versuchsdauer eintreten mußte, infolge der durch die Korrosion bedingten Oberflächenvergrößerung. Aufklärung hierüber brachten über längere Zeiten ausgedehnte Versuche, deren Ergebnisse in der Tafel 3 wiedergegeben sind.

Tafel 3
Auflösungsgeschwindigkeit der Uranbleche bei langen
Versuchszeiten

Nr.	Temp. °C	Versuchszeit min	Einwaage g	Verlust mg	Verlust mg/min
1	100	2100	3,6334	1543,1	0,735
2	100	2100	3,3078	1231,2	0,586
3	132	150	1,8458	1434,6	9,564
4	136	285	3,5568	323,4	1,131
5	145	1140	2,3938	1241,2	1,09
6	149	*1140	1,7290	1327,6	1,165
7	152	*285	2,6784	342,0	1,20
8	159	150	1,4112	233,0	1,55
9	171	*285	2,7834	290,3	1,02
10	172	150	1,6356	182,1	1,214
11	180	*150	1,7835	141,0	0,94
12	190	150	1,4592	311,2	2,075
13	201	150	1,5256	1325,6	8,837

Die mit * bezeichneten Versuche wurden vor Ablauf der angegebenen Versuchszeit abgebrochen. Die Versuchskölbehen waren geplatzt; das Lösungsmittel war bei den hohen Temperaturen sofort verdampft. Es muß daher angenommen werden, daß die für diese Fälle angegebenen Werte zu tief liegen. Die überaus hohen Werte, die in Spalte 5 für die Versuche Nr. 3 und 13 einzusetzen wären, wurden nicht in den Mittel-

wert aufgenommen, um sicher zu gehen, daß der Mittelwert nicht zu hoch gegriffen ist.

Der erhaltene Mittelwert von 1,155 mg/min zeigt eine einleuchtende Erhöhung gegenüber dem Anfangsverlust von 0,93 mg/min. Der Wert von 0,93 mg/min ist sicher nicht zu hoch, wenn wir ihn beim Vergleich mit den Uranverlusten, die bei den nachstehend beschriebenen Korrosionsversuchen mit Kupferionen auftraten, als Dauerverlust annehmen.

Versuchsergebnisse: In den folgenden Tafeln 4 bis 8 sind die Ergebnisse der Korrosionsversuche mit Uran wiedergegeben, die bei Anwesenheit von Kupferionen in der Lösung durchgeführt wurden. Die Versuche sind nach steigenden Temperaturen geordnet, wobei in den Tafeln 4, 5 und 6 die Versuche aufgeführt sind, bei denen die anwesende Kupferionenmenge einen Korrosionsschutz bewirkt, wobei die Uranbleche, die einen Verlust von nur 2,1 mg und darunter erlitten haben, noch metallischen Glanz und Anlauffarben zeigten. Anschließend bringt die Tafel 7 die Versuche, bei denen infolge zu hoher Kupferkonzentration Lokalelemente wirksam waren und eine verstärkte Korrosion des Urans zur Folge hatten. Der gleiche Effekt wurde bei den in der Tafel 8 aufgeführten Versuchen bewirkt, nur dürfte dabei der Grund in der zu geringen Kupferkonzentration gelegen haben, die nicht ausreichte, um eine einatomare Bedeckung der Uranoberfläche mit Kupferatomen zu erzielen.

Tafel 4

Korrosionsschutz von Uran durch einatomare Bedeckung
mit Kupfer bei 100° C (Versuchsdauer: 200 Std.)

Nr.	Zugegebene Cu-Menge mg/cm ³	Einwaage g	Verlust mg
1	0,6	3,2132	3,2
2	0,7	3,3876	3,0
3	0,8	3,6984	4,0
4	0,9	3,5146	2,8
5	1,0	3,3372	4,0
6	1,1	3,7920	3,8
7	1,19	4,1323	4,1
8	1,19	3,8654	3,2

Tafel 4 (Fortsetzung)

Nr.	Zugebene Cu-Menge mg/cm ³	Einwaage g	Verlust mg
9	1,2	3,6950	21,4
10	1,3	3,3704	3,0
11	1,4	4,3262	4,4
12	1,6	3,8574	12,2
13	1,61	3,1212	3,7
14	1,61	3,3651	3,6
15	1,8	4,7526	4,4
16	2	5,7582	8,2

Tafel 5

Korrosionsschutz von Uran durch einatomare Bedeckung
mit Kupfer bei 120° C (Versuchsdauer: 14 Std.)

Nr.	Zugegebene Cu-Menge mg/cm ³	Einwaage g	Verlust mg
1	0,6	2,9758	13,6
2	0,68	3,2577	4,5
3	0,68	2,9878	6,6
4	0,7	3,2860	0,8
5	0,8	3,1256	3,6
6	0,9	2,1884	34,6
7	1	2,1902	86,0
8	1,09	3,3621	156,8
9	1,09	3,1933	121,4
10	1,1	2,7048	164,0
11	1,2	2,0002	141,4
12	1,3	3,0806	19,8
13	1,4	3,7604	17,0
14	1,6	3,1946	2,2
15	1,8	3,7392	2,0
16	2	3,5922	0,8
17	2,5	3,1048	0,1
18	2,75	3,1820	0,0
19	2,75	3,0519	0,0
20	3	2,4037	0,8
21	3	2,4597	0,3

Tafel 6
 Korrosionsschutz von Uran durch einatomare Bedeckung
 mit Kupfer bei 130 bis 221° C

Nr.	Temp.	Versuchs- dauer	Zugegeb. Cu-Menge	Einwaage	Verlust	Verlust/ Oberfl.	Berechn. Verlust ohne Cu- Zugabe
	° C					Std.	
1	130	2,5	0,146	1,5530	1,2	0,00812	111,6
2	130	2	0,261	1,3100	1,8	0,011	83,7
3	130	1,25	0,287	1,0146	0,8	0,0089	41,9
4	136	2,5	0,146	2,6040	10,8	0,0487	115,2
5	137	2	0,502	2,7750	1,0	0,005	87,5
6	139	2,5	0,287	1,5646	0,8	0,00563	117,1
7	139	2,5	0,287	1,6100	1,3	0,0123	89,3
8	139	2	0,502	3,2632	8,8	0,04	89,3
9	145	2,5	0,146	3,1595	2,4	0,0131	120,9
10	145	2,5	0,146	1,3982	6,0	0,0632	120,9
11	145	4,75	0,19	1,7138	51,4	0,0524	246,5
12	145	2	0,435	2,1506	11,2	0,0656	93,0
13	147	2	0,435	1,2126	1,6	0,0104	93,9
14	147	2	0,435	1,9118	7,8	0,0444	93,9
15	149	2	0,348	0,6866	0,0	0,0000	94,8
16	150	2,5	0,146	1,8202	0,4	0,0025	123,7
17	150	4,75	0,285	2,0358	4,0	0,442	249,3
18	150	1,25	0,287	0,7958	0,8	0,0114	53,9
19	150	2	0,348	1,1848	19,0	0,134	95,8
20	151	1,5	0,146	1,3206	1,6	0,016	77,2
21	152	2,5	0,146	2,5952	6,8	0,0345	123,7
22	152	2,5	0,146	1,7152	1,4	0,0115	123,7
23	153	2	0,435	3,9220	2,0	0,848	95,8
24	154	4,75	0,19	2,6072	95,8	0,651	249,3
25	155	2,5	0,146	1,6498	1,8	0,00641	123,7
26	155	4,75	0,557	3,4834	55,4	0,0268	249,3
27	158	4,75	0,285	2,1878	55,0	0,342	251,3
28	158	2,5	0,287	2,4254	17,4	0,121	125,5
29	158	2	0,348	0,8934	0,8	0,007	97,6
30	160	2	0,261	4,5368	7,6	0,028	98,6
31	160	1,25	0,287	2,5058	1,4	0,009	56,7
32	160	2	0,502	1,3606	0,8	0,0059	98,6
33	161	2,5	0,146	2,8382	24,4	0,112	126,5
34	162	2	0,502	2,0532	12,3	0,075	98,6

Tafel 6 (Fortsetzung)

Nr.	Temp. ° C	Versuchs- dauer Std.	Zugegeb. Cu-Menge mg/cm ³	Einwaage g	Verlust mg	Verlust/ Oberfl. mg/mm ²	Berechn. Verlust ohne Cu- Zugabe mg
35	165	2,5	0,146	2,2604	1,4	0,0103	127,3
36	165	2,5	0,146	1,3882	15,8	0,133	127,3
37	165	2	0,261	2,1340	19,6	0,111	99,5
38	165	1,25	0,287	2,2622	1,4	0,095	57,5
39	165	2	0,502	2,9844	24,3	0,117	99,5
40	166	2	0,435	3,1426	24,8	0,106	99,5
41	167	2,5	0,287	2,7128	12,8	0,094	127,3
42	167	2,5	0,287	2,4282	68,9	0,380	127,3 ⁺
43	167	2	0,435	2,5564	14,4	0,0763	99,5
44	168	2,5	0,146	1,9362	36,2	0,225	128,3
45	170	2,5	0,146	3,1744	21,4	0,0877	128,3
46	170	2,5	0,287	2,0874	21,8	0,179	128,3
47	170	2	0,348	0,8152	2,0	0,002	100,4
48	171	2	0,435	2,2736	10,6	0,0716	100,4
49	172	2,5	0,146	1,4516	1,2	0,0105	128,8
50	172	2	0,261	3,7894	5,0	0,0210	100,9
51	172	2,5	0,287	1,6802	43,0	0,406	128,8
52	172	2	0,348	1,3196	25,6	0,180	100,9
53	173	2	0,261	2,2828	1,0	0,0056	100,9
54	173	2	0,435	3,9854	1,4	0,0589	100,9
55	174	2,5	0,146	3,0716	19,8	0,0818	128,8
56	174	1,25	0,287	0,0606	0,2	0,0000	59,1
57	174	2	0,502	2,7560	17,9	0,0889	100,9
58	176	2,5	0,146	2,2454	11,0	0,0590	128,8
59	176	2	0,502	2,4400	9,8	0,055	100,9
60	177	2,5	0,287	2,0280	27,0	0,233	129,2
61	177	2,5	0,287	2,0146	58,2	0,458	129,2
62	178	2	0,261	3,8346	40,3	0,181	101,3
63	178	1,25	0,287	1,7632	8,4	0,058	59,6
64	178	2	0,502	2,5936	5,2	0,0472	101,3
65	180	2,5	0,146	1,5602	36,0	0,268	130,2
66	180	2,5	0,146	3,3286	37,6	0,158	130,2
67	180	1,25	0,287	2,4726	5,0	0,0293	60,4
68	180	2	0,435	4,4340	36,6	0,1355	102,3
69	181	2,5	0,146	1,5608	18,2	0,108	130,2
70	182	2,5	0,146	2,3490	28,6	0,156	130,2
71	182	2,5	0,146	3,4244	32,4	0,140	130,2

Tafel 6 (Fortsetzung)

Nr.	Temp.	Versuchs- dauer	Zugegeb. Cu-Menge	Einwaage	Verlust	Verlust/ Oberfl.	Berechn. Verlust ohne Cu- Zugabe
	° C						
72	182	2	0,435	3,3448	0,8	0,00018	102,3
73	183	2,5	0,146	1,9362	36,2	0,225	130,2
74	183	1,25	0,287	3,1554	11,0	0,053	60,9
75	183	2	0,486	0,8640	14,0	0,124	102,3
76	184	1	0,146	3,1266	14,8	0,665	45,2
77	184	2	0,502	2,8580	26,0	0,123	103,2
78	185	2,5	0,146	1,4460	16,0	0,134	131,1
79	185	2	0,435	3,9828	36,2	0,152	103,2
80	186	2,5	0,146	2,1826	36,8	0,25	131,1
81	186	1,25	0,287	2,3582	12,0	0,0722	61,4
82	186	1,25	0,287	2,0554	4,2	0,0287	61,4
83	186	2	0,348	1,6354	7,8	0,0571	103,2
84	186	2	0,348	2,7236	57,2	0,254	103,2
85	186	2	0,435	2,8668	26,8	0,117	103,2
86	186	2	0,502	3,1800	20,2	0,0858	103,2
87	186	2	0,502	3,0140	29,7	0,137	103,2
88	186	2	0,435	3,8970	36,0	0,01455	103,2
89	186	2	0,435	3,5180	34,8	0,1416	103,2
90	187	2	0,261	4,1714	5,0	0,0186	103,2
91	187	4,75	0,285	2,1914	52,6	0,342	256,5
92	188	1	0,146	2,5180	6,0	0,03	47,8
93	188	2,5	0,146	2,0316	14,4	0,1	131,8
94	188	1,25	0,287	2,1872	7,0	0,044	61,8
95	188	2	0,502	2,2760	0,2	0,00112	103,7
96	189	2	0,261	2,9294	1,6	0,00853	104,1
97	190	2,5	0,146	1,6948	36,0	0,277	132,1
98	190	1,25	0,287	1,5102	0,8	0,00715	62,3
99	190	2	0,348	3,3224	51,2	0,203	104,1 ⁺
100	190	2	0,502	2,6380	34,5	0,16	104,1
101	191	1,25	0,287	1,7926	10,4	0,084	62,3
102	191	1,25	0,287	3,0380	22,0	0,113	62,3
103	191	2	0,435	3,1826	36,0	0,168	104,1
104	192	2,5	0,146	1,3428	33,6	0,317	132,1
105	192	2	0,502	1,3888	10,2	0,0638	104,1
106	193	1	0,261	4,0844	25,0	0,0999	49,3 ⁺
107	193	1,25	0,287	3,2968	28,0	0,130	63,2
108	193	2	0,348	1,3478	29,0	0,215	105,1

Tafel 6 (Fortsetzung)

Nr.	Temp.	Versuchs- dauer	Zugegeb. Cu-Menge	Einwaage	Verlust	Verlust/ Oberfl.	Berechn. Verlust ohne Cu- Zugabe
	° C						
109	195	2	0,348	1,3918	32,8	0,0219	105,1
110	196	1	0,348	1,7834	4,0	0,0225	49,3
111	197	1	0,146	3,0658	22,0	0,128	49,3
112	197	2,5	0,0287	2,0314	62,8	0,435	133,0 ⁺
113	198	2	0,261	3,4752	9,6	0,0419	106,0
114	198	2	0,348	1,3872	12,2	0,089	106,3
115	200	2,5	0,207	1,3722	84	0,83	133,0 ⁺
116	200	2	0,435	4,3250	41,4	0,1675	106,0
117	201	1	0,146	2,1004	4	0,0023	50,2
118	201	1	0,146	3,5476	12,2	0,0485	50,2
119	202	2	0,435	4,1116	19,0	0,0742	106,0
120	203	1	0,146	1,9818	11,8	0,108	50,2
121	205	0,75	0,287	1,0780	11,2	0,148	36,7
122	205	2	0,502	1,9530	0,6	0,00387	106,4
123	207	2	0,435	3,5916	24,2	0,1025	106,4
124	207	2	0,502	1,6458	14,5	0,0905	106,4
125	208	0,75	0,287	1,4722	13,8	0,128	37,2
126	208	2	0,435	3,5072	28,8	0,1125	107,0
127	209	1	0,261	4,2566	14,0	0,0515	51,2
128	209	1	0,261	4,2356	64,6	0,234	51,2 ⁺
129	210	1	0,146	2,9356	28,6	0,167	51,7 ⁺
130	210	0,75	0,287	1,4746	11,0	0,095	37,7
131	211	1	0,348	1,8470	32,2	0,141	51,7 ⁺
132	211	2	0,502	2,6000	8,4	0,0254	107,4
133	212	1	0,146	2,4118	19,8	0,159	51,7
134	212	0,75	0,287	1,8766	15,0	0,125	37,7
135	214	1	0,348	1,8608	13,8	0,0775	51,7
136	216	1	0,261	4,6106	17,2	0,0670	51,7
137	217	1	0,261	4,3736	0,6	0,0022	51,7
138	221	1	0,348	2,0760	26,4	0,129	52,0

Die in Spalte 7 der Tafel 6 und in Spalte 6 der Tafeln 7 und 8 angegebenen Verlustwerte wurden unter Zugrundelegung von 0,93 mg Ablösung/min (ohne Schutz) berechnet, und zwar beginnend mit der Korrosionsstufe 3 (Spalte 3 in Tafel 1). Die in Spalte 7 der Tafel 6

⁺ S. Fußnote S. 14.

mit einem Kreuz versehenen Versuche haben eine Gewichtsabnahme gezeigt, die über den halben berechneten Wert (ohne Schutz) hinausgeht.

Tafel 7

Korrosion von Uran infolge zu hoher Kupferionenkonzentration
bei 141 bis 210° C

Nr.	Temp.	Versuchs- dauer	Zugegeb. Cu-Menge	Einwaage	Verlust	Berechneter
	° C					Std
1	141	1	3	1,9588	610,7	344 ⁺
2	141	1	3,25	3,8331	701,0	344
3	141	1	3,5	3,7892	760,9	344 ⁺
4	152	1	3	2,7983	799,0	400
5	152	1	3,25	3,7695	933,4	400
6	152	1	3,5	2,7294	1231,3	400
7	156	1	3	2,8988	763,1	409
8	156	1	3,25	2,8581	981,3	409
9	156	1	3,5	3,5366	1003,4	409
10	165	1	3	3,9652	601,8	437
11	165	1	3,25	3,7695	933,4	437
12	165	1	3,5	3,7610	1089,6	437
13	177	1	3	3,0774	810,3	456
14	177	1	3,25	3,2145	896,7	456
15	177	1	3,5	3,9276	673,5	456
16	180	1	3	2,8137	837,6	465
17	180	1	3,25	3,7977	830,6	465
18	180	1	3,5	3,7610	988,9	465
19	198	1	3	2,9491	678,5	502
20	198	1	3,25	3,3485	867,3	502
21	198	1	3,5	3,1405	976,3	502
22	210	1	3	4,1350	911,4	512
23	210	1	3,25	4,2721	910,3	512
24	210	1	3,5	3,0421	432,1	512

+ Die Versuche hatten, da die Reaktionskölbchen noch vor Ablauf 1 Std. geplatzt waren, eine geringere Versuchsdauer als die in der 3. Spalte angegebene. Der zu erwartende Gewichtsverlust wurde jedoch auf die Versuchsdauer von 1 Std. berechnet.

Tafel 8

Korrosion von Uran infolge zu niedriger Kupferionenkonzentration
bei 142 bis 211°C

Nr.	Temp. ° C	Versuchs- dauer Std.	Zugegeb. Cu-Menge mg/cm ³	Einwaage g	Verlust mg	Berechneter Verlust ohne Cu-Zugabe mg
1	142	1	0,056	1,9039	516,3	344
2	142	1	0,036	3,2330	898,9	344
3	142	1	0,027	3,3508	497,1	344
4	153	1	0,056	3,0151	681,4	400
5	153	1	0,036	2,1698	811,7	400
6	153	1	0,027	3,3695	705,8	400
7	157	1	0,056	3,4020	638,7	409
8	157	1	0,036	2,3409	613,6	409
9	157	1	0,027	3,2502	706,4	409
10	166	1	0,056	2,6334	497,6	437
11	166	1	0,036	2,2167	481,1	437
12	166	1	0,027	3,3468	631,2	437
13	178	1	0,056	2,8028	435,1	456
14	178	1	0,036	2,1140	700,4	456
15	178	1	0,027	3,3529	639,2	456
16	181	1	0,056	2,9513	588,1	465
17	181	1	0,036	2,4235	903,5	465
18	181	1	0,027	3,8325	801,0	465
19	199	1	0,056	2,8535	764,3	502
20	199	1	0,036	2,2151	583,7	502
21	199	1	0,027	3,4613	816,2	502
22	211	1	0,056	3,2910	977,6	512
23	211	1	0,036	2,2247	773,6	512
24	211	1	0,027	2,9571	961,0	512

Bei einer Betrachtung der in den Tafeln 4 bis 8 wiedergegebenen Versuchsergebnisse ergibt sich folgendes Bild. Die bei 100°C durchgeführten Versuche (Tafel 4) ergeben alle, trotz ihrer langen Versuchsdauer von reichlich 8 Tagen, einen ausgezeichneten Korrosionsschutz. Ohne Schutz wären bei einem Gewichtsverlust von durchschnittlich 0,92 mg/min in 200 Std. rd. 11,0 g Uran gelöst worden, während der tatsächliche Gesamtverlust bei Gegenwart von 0,6 bis 2 mg Cu/cm³ Lösung nur einige Milligramm betrug. Ein sehr guter Korrosionsschutz tritt auch

noch bei den bei 120° C durchgeführten Versuchen (Tafel 5) zutage, wo den 14 Std. Versuchsdauer ohne Schutz (bei 0,92 mg/min) ein Gewichtsverlust von rd. 0,74 g Uran entsprechen würde und der wirkliche Gewichtsverlust bei Gegenwart von 2 bis 3 mg Cu unter 1 mg blieb.

Bei den Versuchen von Temperaturen über 130° C (Tafel 6) wurde aus Zweckmäßigkeitsgründen mit kürzeren Versuchszeiten gearbeitet, um nur orientierende Versuchsergebnisse zu erhalten. Immerhin zeigt ein Vergleich des tatsächlich eingetretenen Verlustes (Spalte 5) mit dem berechneten ohne Schutz eingetretenen Verlust (Spalte 7), daß in den weitaus meisten Fällen trotz der Höhe der Versuchstemperaturen ein beachtlicher Korrosionsschutz durch die einatomare Kupferabscheidung bewirkt wird.

Bei den beschriebenen Versuchen hat sich unter anderem herausgestellt, daß durch die neuverwendeten Gläser eine weitgehende Zersetzung des Ammoniaks, die den Korrosionsschutz stört, bewirkt wird. Bei Wiederholung der Versuche müßte dieser Umstand durch Verbesserung des Korrosionsschutzes berücksichtigt werden.

Bemerkenswert ist noch, daß bei Anwesenheit von 3 mg Cu/cm³ Lösung bei 120° C (Tafel 5) noch ein praktisch vollkommener Korrosionsschutz zu beobachten war, während bei der gleichen Cu-Konzentration bei 141 bis 210° bereits eine erhebliche Korrosion eingetreten war. Auch diese Erscheinung dürfte mit der durch höhere Temperatur begünstigten Zersetzung des Ammoniaks an frischen Glaswänden in Zusammenhang zu bringen sein; es ist anzunehmen, daß die eine Lokalelementwirkung noch nicht gestattenden Höchstmengen von Kupfer mit sinkender Ammoniakkonzentration ebenfalls kleiner werden.

Bei allen beschriebenen und bei Gegenwart von Kupferionen durchgeführten Versuchen, bei denen der Korrosionsschutz infolge Lokalelementwirkung ausblieb, trat infolge der Cu-Ausscheidung eine anfänglich langsame Entfärbung der blauen Kupfertetraminlösung ein. Dabei führt die Cu-Ausscheidung bei hohen Cu-Konzentrationen schließlich zu kleinen Cu-Kristalliten, die im auffallenden Licht glänzen. Versuche, die Verarmung der Lösung an Kupfer durch Miteinschmelzen von metallischem Kupfer (unter Vermeidung jeglicher Berührung mit dem Uran) zurückzuhalten, führten nicht zum Ziel: Es erfolgte trotzdem

in allen Fällen Entfärbung der Lösungen. Daraufhin wurden die blauen Tetraminlösungen ohne Uranbleche in die Glaskölbchen eingeschmolzen und erhitzt. Es trat, obwohl also Uran in diesen Fällen abwesend war, gleichfalls Entfärbung der Lösungen ein. In der Folge zeigte sich, daß die Zersetzung der Tetraminlösungen im wesentlichen durch die Berührung mit der Glasoberfläche der verwendeten Kölbchen bewirkt wurde, insbesondere bei Verwendung frischer, noch unbenützter Glasoberflächen. Am geringsten war die Zersetzung der Ammoniaklösungen bei Verwendung von Thüringer Hartglas, nachdem dieses mit einer Ammoniaklösung ohne Kupferionen bereits mindestens einmal erhitzt worden war.

Die Ammoniakkonzentrationen in den einzelnen Kölbchen waren nur größenordnungsmäßig die gleichen, da beim Zuschmelzen der kleinen Gefäße, 1 cm oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche, immer etwas wechselnde Mengen an Ammoniak durch Verflüchtigung verloren gingen. Eine Wiederholung der Versuche mit langen Kölbchen, die unter gleichzeitiger starker Kühlung zugeschmolzen wurden, zeigte keine Änderung der Versuchsergebnisse. Schließlich wurden auch bei Ausschaltung von Luftsauerstoff durch Füllung der Gefäße mit Stickstoff unterschiedliche Ergebnisse erzielt.

Zusammenfassung

Das Ergebnis dieser Arbeit ist der Befund, daß bei Uran durch die einatomare Bedeckung mit Kupferatomen auch noch bei höheren Temperaturen (bis 220° C) ein guter Korrosionsschutz möglich ist.

Die technisch-wissenschaftliche Fachzeitschrift

METALLURGIE UND GIESSEREITECHNIK

informiert Sie über Fragen der Aufbereitung und Verhütung von Erzen sowohl für die Erzeugung von Eisen und Stahl als auch für sämtliche Nichteisen-Metalle. Sie widmet sich ferner u. a. dem Erfahrungsaustausch zwischen Arbeiterschaft und technischer Intelligenz, der Qualifizierung von Arbeitskräften und der Förderung des Nachwuchses auf dem metallurgischen Gebiet

*

Herausgeber: Kammer der Technik

Erscheinungsweise:

Monatlich einmal im Umfang von 32 Seiten und 4 Seiten Referatkartei

Bezugspreis: 4.80 DM vierteljährlich

*

Bestellungen nehmen alle Postanstalten und Buchhandlungen entgegen



V E R L A G T E C H N I K B E R L I N

M E T A L L K U N D L I C H E B E R I C H T E

Herausgegeben von Ob.-Ing. W. Köhler

Diese wissenschaftlichen Berichte erscheinen in Einzelbänden. Jeder Band (Format DIN A 5) ist kartoniert und einzeln beziehbar.

Für die Sammlung stehen praktische Buchkassetten in Ganzleinen zum Preise von DM 2.— zur Verfügung.

Die Reihe umfaßt zunächst folgende Bände:

1. Mikroskopische Korngrößenmessung
von Dr.-Ing. Müller, Berlin DM 2.80
2. Eine neue Ätzung auf die Zementit- und Austenit-Phase, insbesondere auf ihre Ausscheidungen im Härtegefüge
von H. Klemm, Freiberg DM 2.—
3. Über das plastische Verhalten der Metalle bei tiefer Temperatur
von H. te Gude, Hamburg DM 2.—
4. Über einatomare Deckschichten auf Uranmetall bei Temperaturen bis 220° C
von O. Erbacher u. M. Ebert, Taifingen DM 2.—
5. Natriumthiosulfatlösung, ein neues Ätzmittel zum Nachweis der Phosphorverteilung
von H. Klemm, Freiberg DM 2.—
6. Rohrheizkörper als Bauelemente für Metallschmelzeinrichtungen
von Ob.-Ing. I. F. Kesper, Offenbach DM 2.—
7. Die spektrochemische Stahluntersuchung
von O. Niezoldi, Berlin DM 2.—
8. Versuche zur Verwertung serpentinischer Gesteine für die Nickelgewinnung
von R. M. Müller, Leoben DM 2.80
9. Beitrag zur Prüfung der Bindung von Verbundgußteilen, insbesondere von Verbundgußlagern
von Ob.-Ing. O. H. Hummel, Frankfurt a. M. DM 2.—
10. Über ein neues Gerät zur Herstellung von Verbundgußlagern mit niedrig schmelzenden Ausgußmetallen
von Ob.-Ing. O. H. Hummel, Frankfurt a. M. DM 2.—
11. Ein neues Präzisionsgießverfahren
von Dr. E. W. Pleines, Braunschweig DM 2.80
12. Über die Härbarkeit von Borstählen
von Ob.-Ing. W. Köhler, Berlin
Borierung von Eisen aus der Gasphase
von Dr.-Ing. Eipeltauer DM 2.80

Fortsetzung auf der nächsten Seite

13. Die wirtschaftliche Gemenge- und Förderkontrolle in der Metallurgie.
Die pneumatische Förderung in der Hütten- und Gießereindustrie
von Ob.-Ing. Kesper, Offenbach DM 2.80
14. Die röntgenographische Mengenanalyse und die Erkennbarkeit von
Gemischen kristalliner Stoffe im Röntgen-Fein-Struktur-Diagramm
von Prof. Dr. F. Lihl, Wien DM 2.80
15. Entwicklung, Stand und Zukunft des Gußeisens
von R. Roll, Duisburg DM 2.80
16. Die Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit sehr dünner Metall-
drähte durch das umgebende Medium
von Prof. Dr. G. F. Hüttig, Graz DM 2.—
17. Druckgußgerechtes Gestalten
von Dr. E. W. Pleines, Braunschweig DM 2.80
18. Die Gefüge des Eisen-Kohlenstoff-Systems
von H. Klemm, Freiberg DM 3.60
19. Das Verhalten verschiedener Stähle bei Flüssigkeitsschlagbeanspru-
chung infolge Öl-Kavitation
von M. Vater DM 2.80
20. Die Struktur von mit Rückzug gezogenem Kupferdraht
von G. Ohlrich, Hamburg DM 2.—
21. Technik und Chemie der metallographischen Gefügeentwicklung
von H. Klemm, Freiberg DM 3.60
22. Über die Bildung von Ferro-Silizium-Schutzschichten auf Eisen
von Dr. E. Fitzer - Prof. M. Niesner DM 2.—
23. Die Wasserstoffbestimmung in Magnesiumlegierungen, ein Beitrag
zur Frage der Keimbildung bei ihrer Erstarrung
von Dr. Walter Mannchen, Dessau DM 2.—
24. Wolframkarbidfreie Hartmetalle
von Dr. R. Kieffer - Dr. F. Kölbl, Reutte/Tirol DM 2.—
25. Verfahren zur Messung der magnetischen Eigenschaften von Eisen-
kernen bei kleinen Feldstärken mit Wechselstrom
von W. Holleufer, Berlin DM 2.—

D i e S a m m l u n g w i r d f o r t g e s e t z t

Zu beziehen durch jede Buchhandlung



V E R L A G T E C H N I K B E R L I N

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/05/11 : CIA-RDP80S01540R002600110005-2

Preis DM 2...

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/05/11 : CIA-RDP80S01540R002600110005-2

W. G. AGEJENKOW / L. A. KAKOWSKI

ELEKTROMETALLURGIE
DER WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

ELEKTROMETALLURGIE



VERLAG TECHNIK BERLIN



CONFIDENTIAL CONTROL
U.S. OFFICIALS ONLY
SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL CONTROL
U.S. OFFICIALS ONLY

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/05/11 : CIA-RDP80S01540R002600110005-2

**ELEKTROMETALLURGIE DER WÄSSRIGEN LÖSUNGEN
(BERECHNUNGEN)**

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/05/11 : CIA-RDP80S01540R002600110005-2

Проф. В. Г. АГЕЕНКОВ
и канд. техн. наук И. А. КАКОВСКИЙ

ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

(РАСЧЕТЫ)

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Москва 1947

PROF. W. G. AGEJENKOW
KAND. D. TECHN. WISS. I. A. KAKOWSKI

ELEKTROMETALLURGIE DER WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

(BERECHNUNGEN)



VERLAG TECHNIK BERLIN

1952

Das Buch ist ein systematischer Leitfaden für die Berechnungen der wäßrigen Lösungen der Buntmetallsalze in der Elektrometallurgie, zusammengestellt auf der Grundlage des modernen Standes der Elektrochemie.

Es ist für die Studenten der technischen Hochschulen, für die Ingenieure und Techniker in den Projektierungs- und Forschungsinstituten sowie für die Betriebe der Buntmetallurgie bestimmt.

Verantwortlicher Lektor; Hans Rodner
Verantwortlicher Verlagsredakteur; Gerhard Schulz
Alle Rechte vorbehalten
Copyright 1952 Verlag Technik GmbH, Berlin NW 7. Lizenz Nr. 201
Dg. Nr. 370/189/52 Deutsche Demokratische Republik
Satz und Druck: Philipp Reclam jun. Leipzig

VORWORT ZUR DEUTSCHEN AUSGABE

Der Minister für Eisenmetallurgie in der Regierung der UdSSR, Tewossjan, bezeichnete auf dem XIX. Parteitag der Kommunistischen Partei der Sowjetunion als eine außerordentlich wichtige Aufgabe die breite Anwendung der Elektrolyse in der Hüttenindustrie. Diese Forderung trifft vollinhaltlich auch auf die metallurgische Industrie der Deutschen Demokratischen Republik zu, weil die elektrolytischen Verfahren geeignet sind, die Ausbeute und Qualität unserer Produktion zu steigern. Außerdem ist es notwendig, sich die Erfahrungen der sowjetischen Neuerer zunutze zu machen und auf breiter Basis zu verwerten.

Deshalb übergibt der Verlag Technik den deutschen Metallurgen das vorliegende Buch, das auf eine in Deutschland nicht allgemein geübte Art die Theorie mit der Praxis verbindet. Die Verfasser erläutern in knapper Form die chemisch-physikalischen Prozesse der Elektrometallurgie und ersparen unseren Lesern die Ableitung der Formeln. Der große Vorteil der Darstellungsweise besteht jedoch darin, daß in außerordentlich zahlreichen Beispielen die wissenschaftlichen Erkenntnisse dargelegt werden. Einzelne für uns besonders wichtige Prozesse der elektrolytischen Gewinnung von Buntmetallen werden zusammen mit der Darlegung und wissenschaftlichen Begründung neuer Arbeitsmethoden von Stachanowarbeitern auf ihre Wirtschaftlichkeit überprüft. Damit ist unserer Buntmetallurgie die Möglichkeit geboten, Selbstkosten zu senken und das Prinzip der wirtschaftlichen Rechnungsführung einzuführen.

Der Verlag ist überzeugt, daß die hier gebotenen reichen sowjetischen Erfahrungen auf dem Gebiet der Elektrometallurgie dazu beitragen werden, in unserer metallurgischen Industrie die Arbeitsproduktivität zu steigern. So möge das Werk mithelfen, die ökonomischen Grundlagen für den Aufbau des Sozialismus in der Deutschen Demokratischen Republik zu schaffen.

Berlin, im Dezember 1952

Verlag Technik

VORWORT DER ORIGINALAUSGABE

Mit der Vergrößerung des Anteils der elektrolytischen Prozesse in unserer Buntmetallurgie erhöhen sich auch die Anforderungen in bezug auf die Ausbildung des technischen Personals für die Arbeit in den Abteilungen der Elektrolyse, da ohne eingehende, vertiefte Kenntnisse in den Fragen der Elektrometallurgie die Ausführung der Prozesse der Elektrolyse sehr schwierig ist. Eines der Mittel zur Verbreiterung der erwähnten Kenntnisse bei den Studenten sind die Übungen in den Berechnungen der Elektrolyse. Es ist ganz verständlich, daß man den Anfängern Beispiele von Berechnungen angeben muß, unter deren Benutzung sie allmählich das Fach mit einer genügenden Gründlichkeit erlernen können. Derartige Beispiele befinden sich teilweise in den verschiedenen Leitfäden der Elektrometallurgie, aber ihre Benutzung ist sehr erschwert infolge der Zerstretheit und der verschiedenen Art der Darstellung.

Der Extrakt dieses Buches ist ein systematischer Leitfaden für die Elektrometallurgie mit Berechnungsbeispielen, die in der benötigten Reihenfolge verteilt sind – beginnend von den einfachsten elektrochemischen Berechnungen bis zu den kompliziertesten betrieblichen Berechnungen. Bei den letzteren hielten wir es für ausreichend, nur die Beispiele der Berechnungen bei der Elektrolyse der drei wichtigsten Metalle: Kupfer, Zink und Blei einzuschließen. An Hand dieser Beispiele ist es nicht schwer, zur Berechnung der Elektrolyse der übrigen Metalle überzugehen. Alle Beispiele sind von uns ganz neu aufgestellt. Die Auswahl der Beispiele ist in Übereinstimmung mit der Notwendigkeit der Illustrierung derjenigen Prozesse, die zu der Elektrometallurgie der wäßrigen Lösungen gehören und den modernen Kenntnissen in der Elektrochemie entsprechen, getroffen worden.

Der vorliegende Leitfaden wird nicht nur für die Studenten von Nutzen sein, sondern auch für die Betriebsingenieure. Alle Hinweise auf die Mängel des vorliegenden Buches werden die Verfasser mit Dank entgegennehmen.

Die Verfasser

INHALTSVERZEICHNIS

<i>I. Anwendung der Gesetze der Elektrochemie in technischen Berechnungen . . .</i>	11
1. Elektrische Einheiten	11
2. Grundgesetze der Elektrochemie	14
3. Kathodische Stromausbeute (Stromausnützung)	22
<i>II. Elektrische Leitfähigkeit</i>	25
4. Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Leiter	25
5. Berechnung der Stromschienen und Leiter	28
6. Elektrische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen	37
7. Bestimmung des Widerstandes des Elektrolyten nach der Methode von <i>Skowronski</i>	42
<i>III. Theoretische Grundlagen des Elektrolyseprozesses</i>	51
8. Normales Potential	51
9. Elektrolytische Polarisierung	56
10. Zersetzungsspannung und Überspannung	62
11. Energieausbeute	78
<i>IV. Berechnung der technischen Elektrolyseprozesse</i>	83
12. Einleitung	83
13. Elektroraffinierung von Kupfer	85
14. Elektroraffinierung von Blei	121
<i>V. Elektrische Erzaufbereitung</i>	129
15. Elektrolytische Abscheidung von Zink	129
16. Elektrolytische Gewinnung von Kupfer	155
Anlagen	165
Literaturverzeichnis	168

I. Anwendung der Gesetze der Elektrochemie in technischen Berechnungen

1. Elektrische Einheiten

Stromstärke

Als die Einheit der Stromstärke wird das *Ampere* (A) verwendet. Die Methode des Messens der Stromstärke und des Bestimmens ihrer Einheit ist auf den Erscheinungen der Elektrolyse begründet. Das internationale Ampere ist jene Stromstärke, die in einer Sekunde aus einer Silbernitratlösung 0,001118 g Silber ausscheidet, und zwar in einem Spezialgerät, das man Coulombmeter oder Voltmeter¹⁾ nennt.

Elektrizitätsmenge

Als die Einheit der Elektrizitätsmenge wird das *Coulomb* verwendet. Das internationale Coulomb ist diejenige Elektrizitätsmenge, die vom Strom mit der Stärke von 1 Ampere in einer Sekunde übertragen wird.

Widerstand

Die Einheit des elektrischen Widerstandes ist das *Ohm*. Das internationale Ohm ist der Widerstand einer 106,3 cm langen Quecksilbersäule von 1 mm² Querschnitt bei 0° C und einem Gewicht von 14,4521 g.

Elektromotorische Kraft

Als die Einheit der elektromotorischen Kraft gilt das *Volt* (V). Das internationale Volt ist diejenige Differenz der Potentiale, die in einem Leiter von 1 Ohm Widerstand einen Strom von der Stärke eines Amperes hervorruft.

Aus dem Gesagten folgt, daß das Ampere und das Ohm als die Haupteinheiten erscheinen und das Volt eine Funktion dieser Haupteinheiten ist.

Elektrische Energie

Die Einheit der elektrischen Energie ist das *Joule* oder das *Volt-Coulomb*. Ein Joule ist diejenige Energie, die beim Durchgang der Elektrizitätsmenge von einem Coulomb durch den Leiter bei der elektromotorischen Kraft von einem Volt übertragen wird. Ein internationales Joule ist 1,0003210⁷ erg oder 0,2390 Kalorien äquivalent. Die Dimension eines Joule ist die Dimension der Arbeit.

Leistung

Die Einheit der Leistung ist das *Watt*. Ein Watt ist die ständige Leistung eines elektrischen Stromes von der Stärke eines Amperes bei der elektromotorischen Kraft (Spannung) von einem Volt. Eine Watt-Sekunde ist einem Joule

¹⁾ Dieses Gerät darf man nicht mit dem Voltmeter verwechseln, das ein Gerät zum Messen der Potentialdifferenz oder der Voltzahl ist.

12 *I. Anwendung der Gesetze der Elektrochemie in technischen Berechnungen*

gleich, da die Leistung, multipliziert mit der Zeit, die Arbeit darstellt oder, umgekehrt, die Arbeit in der Zeiteinheit die Leistung ist.

Die obenerwähnten internationalen Einheiten sind für die Laborpraxis und für die theoretischen Berechnungen bequem. In der Technik werden folgende großen Einheiten benutzt:

Einheit der Elektrizitätsmenge: 1 Ampere-Stunde = 3600 Coulomb, 1 Farad = 96500 Coulomb = 26,8 Ampere-Stunden;

Einheiten der Leistung: 1 Kilowatt (kW) = 1000 Watt = 1,359 Pferdestärken, 1 Pferdestärke = 0,736 Kilowatt;

Einheiten der elektrischen Energie: 1 Kilowattstunde (kWh) = $3,6 \cdot 10^6$ Joule (J) = 1,359 Pferdestärken-Stunden (PS/h).

Man muß den Unterschied zwischen den Grundbegriffen: Menge der Elektrizität, Menge der elektrischen Energie und Leistung streng unterscheiden und fest im Auge behalten. Die Einheiten für die Messung dieser Größen haben ganz verschiedene Dimensionen: ist die Einheit der Elektrizitätsmenge (ein Coulomb, eine Amperestunde, ein Farad) von der Dimension $E^{1/2}L^{3/2}M^{1/2}T^{-1}$ und die Einheit der Menge der elektrischen Energie (ein Joule oder eine Kilowattstunde) ist L^2MT^{-2} dagegen ist die Einheit der Leistung (ein Watt oder ein Kilowatt) von der Dimension L^2MT^{-3} .

In den unten angegebenen Beispielen wird der Unterschied zwischen den Grundbegriffen unterstrichen und das Anwendungsgebiet jeder Einheit angegeben.

Beispiel 1: Ein Laborofen verbraucht 13 A. Die Voltzahl in der Kraftleitung beträgt 110 V. Der Ofen arbeitete 10 Stunden. Welche Energiemenge ist vom Ofen verbraucht worden?

Lösung: Die Stunden rechnen wir in Sekunden um:

$$10 \cdot 60 \cdot 60 = 36000 \text{ s.}$$

Der Ofen verbrauchte also $U = IVh = 13 \cdot 110 \cdot 36000 = 5,148 \cdot 10^7$ Joule

oder
$$\frac{5,148 \cdot 10^7}{3,6 \cdot 10^6} = 14,3 \text{ kWh.}$$

Die Lösung können wir auch auf anderem Wege erhalten, wenn wir bedenken, daß ein Watt einem Volt-Ampere und ein Kilowatt 1000 Watt gleich sind. Das Produkt der Voltzahl und der Amperezahl sowie der Stundenzahl geteilt durch 1000 ergibt sofort die Menge der verbrauchten Energie in Kilowattstunden:

$$U = \frac{I \cdot V \cdot h}{1000} = \frac{13 \cdot 110 \cdot 10}{1000} = 14,3 \text{ kWh.}$$

²⁾ L - die Dimension der Länge, M - der Masse, T - der Zeit, E - der elektrischen Leitung.

1. Elektrische Einheiten

13

Beispiel 2: Wir bestimmen die Elektrizitätsmenge, die entsprechend der vorhergehenden Aufgabe durch den Ofen geflossen ist.

Lösung: Die durch den Ofen geflossene Elektrizitätsmenge kann man entweder in Coulomb (Ampere-Sekunden), in Ampere-Stunden oder in Farad ausdrücken.

Durch den Ofen war geflossen:

$$Q = 13 \cdot 10 \cdot 3600 = 4,68 \cdot 10^5 \text{ C}$$

oder

$$13 \cdot 10 = 130 \text{ Ah}$$

oder

$$\frac{13 \cdot 10}{26,80} = \frac{130}{26,80} = 4,85 \text{ F}$$

oder auch

$$\frac{4,68 \cdot 10^5}{96500} = 4,85 \text{ F.}$$

Beispiel 3: Es muß die elektrische Leistung desselben Ofens wie auch in den vorhergehenden Beispielen bestimmt werden.

Lösung: Die Leistung des Ofens kann man entweder in Watt oder in Kilowatt ausdrücken:

$$N = EI = 110 \cdot 13 = 1430 \text{ W} = \frac{1430}{1000} = 1,43 \text{ kW.}$$

Beispiel 4: Durch das Bad für die Elektrolyse von Zink fließt ein Strom von der Stärke 9000 A. Der Spannungsabfall im Bad beträgt 3,5 V. Es sollen die Elektrizitätsmenge, die das Bad in 24 Stunden durchfließt, die Menge der elektrischen Energie, die vom Bad in 24 Stunden verbraucht wird, und die elektrische Leistung des Bades bestimmt werden.

Lösung: Die Elektrizitätsmenge beträgt:

$$\begin{aligned} Q &= 9000 \cdot 24 = 2,16 \cdot 10^5 \text{ Ah} = 2,16 \cdot 10^5 \cdot 3600 \\ &= 7,776 \cdot 10^8 \text{ C} = \frac{2,16 \cdot 10^5}{26,80} = \frac{7,776 \cdot 10^8}{96500} \\ &= 8,06 \cdot 10^3 \text{ F.} \end{aligned}$$

Die Menge der elektrischen Energie beträgt:

$$\begin{aligned} U &= 9000 \cdot 3,5 \cdot 24 \cdot 3600 = 2,72 \cdot 10^9 \text{ Ws} \\ &= \frac{2,72 \cdot 10^9}{3,6 \cdot 10^6} = 756 \text{ kWh,} \end{aligned}$$

oder

$$U = \frac{9000 \cdot 3,5 \cdot 24}{1000} = 756 \text{ kWh.}$$

Die Leistung des Bades ist:

$$W = 9000 \cdot 3,5 = 3,15 \cdot 10^4 \text{ W} = \frac{3,15 \cdot 10^4}{1000} = 31,5 \text{ kW.}$$

2. Die Grundgesetze der Elektrochemie*Das Ohmsche Gesetz*

Nach dem *Ohmschen Gesetz* ist die Stärke des elektrischen Stromes (I) der Potentialdifferenz an den Enden des Leiters (E) oder der elektromotorischen Kraft, die einen Strom von der Stärke

$$I = \sigma E. \quad (1)$$

erzeugt, proportional. Der Proportionalitätskoeffizient σ in der Formel (1) gibt die elektrische Leitfähigkeit des gegebenen Werkstoffes (Leiters) an. Gewöhnlich wird der reziproke Wert der elektrischen Leitfähigkeit (der Widerstand) verwendet:

$$R = \frac{1}{\sigma} \quad (2)$$

Dann kann das Ohmsche Gesetz durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$I = \frac{E}{R}; \quad (3)$$

$$E = IR; \quad (4)$$

$$R = \frac{E}{I}. \quad (5)$$

In Worten ausgedrückt heißt es z. B.: Die Stromstärke ist gleich der Quotienten aus Spannung und Widerstand usw.

In diesen Formeln ist I in Ampere, E in Volt und R in Ohm ausgedrückt.

Das Ohmsche Gesetz ist in gleicher Weise bei festen Leitern wie bei Lösungen von Elektrolyten anwendbar. Bei der Anwendung des Ohmschen Gesetzes kann man den Spannungsabfall in einem Abschnitt des Stromkreises, der dem Widerstand dieses Abschnitts multipliziert mit der Stromstärke im Stromkreis gleich ist, bestimmen, und zwar

$$V_2 - V_1 = IR. \quad (6)$$

Beispiel 5: Die Netzspannung ist 110 V. In den Stromkreis ist eine Glühlampe mit dem Widerstand von 220 Ω eingeschaltet. Es sollen die Stromstärke, die durch die Glühlampe fließt, und ihre Leistung bestimmt werden.

Lösung: Aus der Formel (3):

$$I = \frac{E}{R} = \frac{110}{220} = 0,5 \text{ A.}$$

Die Leistung der Glühlampe beträgt:

$$N = EI = 110 \cdot 0,5 = 55 \text{ W}$$

Beispiel 6: Durch ein Bad für die Elektrolyse von Zink fließt ein Strom von 11000 A. Der Spannungsabfall im Bad beträgt 3,45 V. Es ist der Widerstand des Bades zu bestimmen.

2. Grundgesetze der Elektrochemie

15

Lösung: Aus der Formel (5) erhalten wir:

$$R = \frac{E}{I} = \frac{3,45}{11000} = 0,000314 \Omega$$

Beispiel 7: In den Stromkreis ist ein Regelwiderstand von 8Ω eingeschaltet. Der Strommesser zeigt 10 A. Es soll der Spannungsabfall am Regelwiderstand bestimmt werden.

Lösung: Aus der Formel (6) erhalten wir:

$$V_2 - V_1 = IR = 10 \cdot 8 = 80 \text{ V.}$$

Beispiel 8: Durch ein Bad für die elektrolytische Raffinierung von Kupfer fließt ein Strom von der Stärke 10000 A. Der Widerstand des Bades beträgt $0,00003 \Omega$. Es soll der Spannungsabfall im Bad bestimmt werden.

Lösung: $V_2 - V_1 = IR = 10000 \cdot 0,00003 = 0,3 \text{ V.}$

Parallel- und Reihenschaltung der Widerstände

Als Reihenschaltung bezeichnet man eine solche Verbindung von Widerständen, in der das Ende eines Widerstandes mit dem Anfang des zweiten und das Ende des zweiten mit dem Anfang des dritten usw. verbunden ist. Bei einer Reihenschaltung beträgt der Gesamtwiderstand des Stromkreises die Summe der Widerstände der einzelnen Elemente des Stromkreises, und der Gesamtspannungsabfall setzt sich aus den Spannungsabfällen in den einzelnen Abschnitten des Stromkreises zusammen; die Stromstärke ist in allen Elementen des Stromkreises die gleiche:

$$R = r_1 + r_2 + r_3 + \dots + r_n; \quad (7)$$

$$E = e_1 + e_2 + e_3 + \dots + e_n \quad (8)$$

Im besonderen Fall, beim Einschalten von gleichen Widerständen, können die Formeln (7) und (8) wie folgt geschrieben werden:

$$R = nr; \quad (9)$$

$$E = ne, \quad (10)$$

wo R der Gesamtwiderstand des Stromkreises,
 r der Widerstand des einen Elementes des Stromkreises,
 n die Anzahl der Elemente,
 E der Spannungsabfall im gesamten Stromkreis,
 e der Spannungsabfall in einem Element des Stromkreises
 ist.

Bei einer Parallelschaltung der Widerstände, d. h. wenn der Anfang sämtlicher Widerstände von einem Punkt ausgeht und die Enden sämtlicher Wider-

16 *I. Anwendung der Gesetze der Elektrochemie in technischen Berechnungen*

stände in einem anderen Punkt zusammengeführt werden, hängt die Stromstärke in den einzelnen Abzweigungen des Stromkreises (i) von den Widerständen dieser Abzweigungen ab, und die Stromstärke im nicht verzweigten Teil des Stromkreises ist der Summe der Stromstärken, die alle Abzweigungen durchfließen, gleich. Im besonderen Fall, bei einer Parallelschaltung von n gleichen Widerständen, wird die Stromstärke betragen:

$$I = ni. \quad (11)$$

Der Spannungsabfall des gesamten Stromkreises bei einer Parallelschaltung von n gleichen Widerständen ist dem Spannungsabfall in einer Abzweigung des Stromkreises gleich. Der Widerstand des Stromkreises, der aus mehreren parallelgeschalteten Widerständen besteht, ist immer kleiner als der Widerstand der einzelnen Elemente. Es ist einfacher, die elektrische Leitfähigkeit zu benutzen. Die Leitfähigkeit des Stromkreises ist der Summe der Leitfähigkeit der einzelnen Elemente gleich:

$$\sigma_0 = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \dots + \sigma_n, \quad (12)$$

und bei einer Parallelschaltung von n gleichen Widerständen erhalten wir:

$$\sigma_0 = n\sigma \quad (13)$$

oder

$$R = \frac{r}{n}, \quad (14)$$

wo R der Gesamtwiderstand der Gruppe aus n gleichen parallelgeschalteten Widerständen,

r der Widerstand der einen Abzweigung

ist.

Beispiel 9: Der Spannungsabfall in einem Bad zur elektrolytischen Raffinierung von Kupfer beträgt 0,27 V. Die Zahl der in Reihe geschalteten Bäder beträgt 367. Es muß die notwendige Spannung des Gleichstromgenerators bestimmt werden.

Lösung: Nach der Formel (10) erhalten wir:

$$E = ne = 367 \cdot 0,27 = 99 \text{ V.}$$

Beispiel 10: In einem Werk für elektrolytische Gewinnung von Zink befindet sich ein Quecksilbergleichrichter, der den Gleichstrom mit einer Spannung von 525 V liefert. Der Spannungsabfall in jedem Bad beträgt 3,5 V. Wieviel Bäder kann man an diesen Gleichrichter in Reihenschaltung anschließen?

Lösung: Aus der Formel (10) erhalten wir:

$$E = ne;$$

$$n = \frac{E}{e} = \frac{525}{3,5} = 150 \text{ Bäder.}$$

2. Grundgesetze der Elektrochemie

17

Beispiel 11: Der Widerstand jedes Bades für die Elektrolyse von Zink beträgt $0,00035 \Omega$. Es sind 150 Bäder in Reihe geschaltet. Wie groß ist der Gesamtwiderstand der ganzen Serie von Bädern?

Lösung: Aus der Formel (9) folgt:

$$R = nr = 150 \cdot 0,00035 = 0,0525 \Omega.$$

Beispiel 12: Durch ein Bad für die elektrolytische Raffinierung von Kupfer fließt ein Strom in der Stärke von 7772 A . Das Bad hat 28 parallelgeschaltete Kathoden. Mit welcher Stromstärke fließt der Strom durch jede Kathode?

Lösung: Aus der Formel (11) folgt:

$$I = ni;$$

$$i = \frac{I}{n} = \frac{7772}{28} = 277,5 \text{ A}.$$

Beispiel 13: In einem Bad für elektrolytische Raffinierung von Kupfer wird der Strom durch 30 parallelgeschaltete Kathodenstangen zugeführt. Der Widerstand jeder Stange beträgt $0,000065 \text{ Ohm}$. Es ist der Widerstand sämtlicher 30 parallelgeschalteter Stangen zu bestimmen.

Lösung: Aus der Formel (14) folgt:

$$R = \frac{r}{n} = \frac{0,000065}{30} = 0,00000217 \Omega.$$

Beispiel 14: In einem Werk befinden sich zwei parallelgeschaltete Quecksilbergleichrichter. Jeder Gleichrichter liefert den Gleichstrom mit einer Spannung von 540 V und in einer Stärke von 4500 A .

Wie groß ist die Stärke des Stromes, der die zum Werk führenden Schienen durchfließt?

Lösung: Aus der Formel (11) folgt:

$$I = ni = 2 \cdot 4500 = 9000 \text{ A},$$

$$E = e = 540 \text{ V}.$$

Das Joulesche Gesetz

Das *Joulesche Gesetz* besagt, daß die Wärmemenge (in Kalorien), die beim Durchfließen eines Stromes durch einen Leiter erzeugt wird, dem Quadrat der Stromstärke (I^2) dem Widerstand des Leiters (R) und der Zeit (t) des Durchfließens des Stromes (in Sekunden) proportional ist:

$$Q = 0,239 I^2 Rt. \quad (15)$$

Ersetzen wir die Größe IR in der Formel (15) durch den Wert E , erhalten wir:

$$Q = 0,239 EIt, \quad (16)$$

18 *1. Anwendung der Gesetze der Elektrochemie in technischen Berechnungen*

und aus der Formel (16) erhalten wir durch Einsatz von $\frac{E}{R}$ statt I :

$$Q = 0,239 \frac{E^2}{R} t. \quad (17)$$

Beispiel 15: Durch einen Leiter mit einem Widerstand von 8 Ohm fließt ein Strom in der Stärke von 10 A. Es soll die in einer Stunde ausgeschiedene Wärmemenge bestimmt werden.

Lösung: Aus der Formel (15) folgt:

$$Q = 0,239 I^2 R t = 0,239 \cdot 10^2 \cdot 8 \cdot 3600 = 688000 \text{ cal} = 688 \text{ kcal.}$$

Beispiel 16: Durch ein Bad für die elektrolytische Raffinierung von Kupfer fließt ein Strom in der Stärke von 9790 A. Der volle Widerstand des Elektrolyten und des Schlammes im Bad beträgt 0,000015 Ohm. Wieviel Wärme muß man der Wanne zuführen, wenn sie an die Atmosphäre in einer Stunde 4700 kcal verliert, damit die Temperatur im Bad nicht abfallen kann?

Lösung: Aus der Formel (15) folgt:

$$Q = 0,239 \cdot 9790^2 \cdot 0,000015 \cdot 3600 = 1,24 \cdot 10^6 \text{ cal} = 1240 \text{ kcal.}$$

$$Q_{\text{zus}} = 4700 - 1240 = 3460 \text{ kcal/h.}$$

Beispiel 17: Der Widerstand des Elektrolyten, des Schlammes und der Elektroden im Bad für die Elektrolyse von Zink ruft einen Spannungsabfall in Höhe von 0,82 V bei einer Stromstärke in der Wanne von 1000 A hervor. Es sollen dabei die in einer Stunde ausgeschiedene Wärmemenge und ihre Bilanz bestimmt werden, wenn das Bad 3100 kcal/h verliert.

Lösung: Aus der Formel (16) folgt:

$$Q = 0,239 E I t = 0,239 \cdot 0,82 \cdot 10000 \cdot 3600 = 706 \cdot 10^6 \text{ cal} = 7060 \text{ kcal/h.}$$

Das Bad verliert 3100 kcal/h, folglich muß man aus dem Bad je Stunde eine Wärmemenge von: $Q_{\text{üb}} = 7060 - 3100 = 3960 \text{ kcal}$ abführen.

Beispiel 18: Um 0,75 l Wasser von 14° bis auf 70° C zu erwärmen, ist in das Wasser ein Widerstand $R = 19,6 \text{ Ohm}$ eingetaucht. Es sollen die notwendige Stromstärke und die Spannung bestimmt werden, wenn das Wasser bis auf die erforderliche Temperatur innerhalb von 5 Minuten erwärmt werden soll und der Wärmeverlust bei der Erwärmung 20% beträgt. Außerdem müssen die Selbstkosten der Erwärmung von 1 l Wasser bis auf die verlangte Temperatur bei einem Preis für 1 kWh von 20 Kop. bestimmt werden.

Lösung: Die Erhöhung der Temperatur beträgt: $t = t_2 - t_1 = 70 - 14 = 56 \text{ k C}$. Für die Erwärmung von 750 g Wasser um 56° C muß man folgende Wärmemenge zuführen:

$$Q_1 = 750 \cdot 56 = 42000 \text{ cal} = 42 \text{ kcal.}$$

(In diesem Beispiel vernachlässigen wir die Änderung der Wärmekapazität des Wassers bei einer Temperaturerhöhung und nehmen zwecks Vereinfachung der Berechnung an, daß für die Erwärmung von 1 g Wasser um 1° C eine Kalorie erforderlich ist.)

Da die Wärmeverluste durch Ausstrahlung, Erwärmung der Gefäßwände usw., wie angegeben, 20% betragen, ist die erforderliche Wärmemenge:

$$Q = \frac{Q_1}{0,8} = \frac{42000}{0,8} = 52500 \text{ cal.}$$

Aus der Formel (15):

$$Q = 0,239 I^2 R t$$

finden wir:

$$I = \sqrt{\frac{Q}{0,239 R t}} = \sqrt{\frac{52500}{0,239 \cdot 19,6 \cdot 60,5}} = 6,1 \text{ A.}$$

Die für die Erzeugung eines Stromes in einer solchen Stärke notwendige Spannung berechnen wir aus der Formel (4):

$$E = IR = 6,1 \cdot 19,6 = 119,6 \approx 120 \text{ V.}$$

Der Energieverbrauch für die Erwärmung von 1 l Wasser auf 70° C beträgt:

$$U = \frac{E I t}{1000 \cdot 60 \cdot 0,75} = \frac{6,1 \cdot 120 \cdot 5}{1000 \cdot 60 \cdot 0,75} = 0,0815 \text{ kWh}$$

und der Selbstkostenpreis für 1 l Heißwasser:

$$0,0815 \cdot 20 = 1,63 \text{ Kop.}$$

Das erste Faraday-Gesetz lautet: Die Menge des bei der Elektrolyse zersetzten Stoffes ist der Elektrizitätsmenge, die den Elektrolyten durchfließt, proportional. Die Menge des zersetzten Stoffes hängt von keinen anderen Faktoren ab (Temperatur, Stromdichte, Form der Gefäße, Werkstoff der Elektroden usw.). Dieses Faraday-Gesetz (wie auch das zweite) gehört zu den exakten Naturgesetzen und bildet die Grundlage der Bestimmung der Einheit der Stromstärke — des Amperes.

Das zweite Faraday-Gesetz lautet: Bei der Zersetzung verschiedener Verbindungen mittels einer gleichen Elektrizitätsmenge sind die Gewichte der erhaltenen Zersetzungsprodukte ihren chemischen Äquivalenten proportional. Die Menge des Stoffes, die von 1 Coulomb ausgeschieden wird, bezeichnet man als das elektrochemische Äquivalent des betreffenden Stoffes. Die elektrochemischen Äquivalente sind den chemischen Äquivalenten der entsprechenden Stoffe proportional.

Ein Farad (96 500 Coulomb) scheidet ein Gramm-Äquivalent des Stoffes beim Durchgang durch den entsprechenden Elektrolyten aus.

Das elektrochemische Äquivalent (mg/Coulomb) ergibt sich durch Division des Atomgewichtes des vorliegenden Stoffes durch die Wertigkeit des gegebenen Ions und durch 96 500 Coulomb.

Tafel 1

Elektrochemische Äquivalente

Lfd. Nr.	Element	Wertigkeit	Atomgewicht	Menge des von 1 C ausgeschied. Stoffes mg	Menge des von 1 Ah ausgeschied. Stoffes g
1.	Aluminium	3	26,97	0,0932	0,3356
2.	Barium	2	137,36	0,7117	2,5636
3.	Brom	1	79,92	0,8282	2,9832
4.	Wismut	3	209,00	0,7219	2,6005
5.	Wasserstoff	1	1,008	0,010446	0,037626
6.	Eisen	2	55,85	0,2894	1,0424
		3		0,1929	0,6949
7.	Gold	1	197,20	2,0435	7,3610
		3		0,6812	2,4537
8.	Jod	1	126,92	1,3152	4,7376
9.	Kadmium	2	112,41	0,5824	2,0980
10.	Kalium	1	39,10	0,4052	1,4595
11.	Kalzium	2	40,08	0,2077	0,7480
12.	Sauerstoff	2	16,00	0,0829	0,2986
13.	Kobalt	2	58,94	0,3054	1,1000
14.	Magnesium	2	24,32	0,1260	0,4539
15.	Mangan	2	54,93	0,2846	1,0252
16.	Arsen	3	74,91	0,2588	0,9321
17.	Kupfer	1	63,57	0,6588	2,3729
		2		0,3294	1,1864
18.	Natrium	1	23,00	0,2383	0,8585
19.	Nickel	2	58,69	0,3041	1,0954
20.	Zinn	2	118,70	0,6150	2,2154
		4		0,3075	1,1077
21.	Palladium	2	106,70	0,5528	1,9914
		4		0,2764	0,9957
22.	Platin	2	195,23	1,0116	3,6437
		4		0,5058	1,8219
23.	Quecksilber	1	200,61	2,0789	7,4882
		2		1,0395	3,7441
24.	Blei	2	207,21	1,0736	3,8673
25.	Selen	2	78,96	0,4091	1,4737
26.	Schwefel	2	32,06	0,1661	0,5983
27.	Silber	1	107,88	1,1179	4,0269
28.	Strontium	2	87,63	0,4540	1,6355
29.	Antimon	3	121,76	0,4206	1,5150
30.	Tallium	1	204,39	2,1180	7,6293
31.	Tellur	2	127,61	0,6614	2,3817
32.	Fluor	1	19,00	0,1969	0,7092
33.	Chlor	1	35,46	0,3675	1,3236
34.	Chrom	3	52,01	0,1797	0,6471
		6		0,898	0,3236
35.	Zink	2	65,38	0,3388	1,2202

Bemerkungen. 1. Die Atomgewichte der Elemente sind bis auf zwei Dezimalstellen abgerundet.

2. Ein Farad ist gleich 96 500 C und 26,79 Ah.

3. Die elektrochemischen Äquivalente sind bis auf vier Dezimalstellen hinter dem Komma abgerundet.

Außer den elektrochemischen Äquivalenten, die in Milligramm auf 1 Coulomb ausgedrückt werden, werden des öfteren (besonders bei technischen Berechnungen) elektrochemische Äquivalente, ausgedrückt in Gramm auf eine Ampere-Stunde, benutzt. Man kann von der ersten Bezeichnung zur zweiten übergehen durch Multiplikation des elektrochemischen Äquivalents in Milligramm auf ein Coulomb mit einem konstanten Faktor 3,6, da in einem Gramm 1000 mg enthalten sind und eine Ampere-Stunde 3600 Coulomb gleich ist.

Die Faraday-Gesetze können mathematisch durch die folgende Formel ausgedrückt werden:

$$M = qIt, \quad (18)$$

wo M die Menge des ausgeschiedenen Stoffes,

q das elektrochemische Äquivalent des gegebenen Metalls oder des Ions,

I die Stromstärke,

t die Dauer des Durchfließens des Stromes

ist.

Die Dimension von t muß immer mit der Dimension q verbunden sein. Wenn q in mg/Coulomb genommen worden ist, so muß t in Sekunden ausgedrückt werden, und der Wert von M lautet dann in mg. Wenn dagegen q in g/Ah lautet, so muß t in Stunden genommen werden, und der Wert von M ergibt sich in g.

In Tafel 1 sind die elektrochemischen Äquivalente der verschiedenen Elemente angegeben.

Beispiel 19: Wieviel Silber wird aus einer Silbernitratlösung im Laufe von 15 Min. bei einer Stromstärke von 5 A ausgeschieden?

Lösung: Aus der Formel (18) erhalten wir unter Anwendung des elektrochemischen Äquivalents (in mg/Coulomb):

$$M = qIt = 1,118 \cdot 5 \cdot 15 \cdot 60 = 5030 \text{ mg.}$$

Bei der Anwendung des elektrochemischen Äquivalents in g/Ah erhalten wir:

$$M = qIt = 4,025 \cdot 5 \cdot \frac{15}{60} = 5,03 \text{ g.}$$

Beispiel 20: Der gewichtsmäßige Zuwachs der Kathode eines Voltameters beträgt nach 2 Arbeitsstunden 5,28 g. Es soll die Stromstärke, die durch das Gerät geflossen ist, bestimmt werden:

Lösung: Aus der Formel (18):

$$M = qIt$$

folgt:

$$I = \frac{M}{qt} = \frac{5,28}{1,185 \cdot 2} = 2,23 \text{ A.}$$

Beispiel 21: In einem Werk für die elektrolytische Gewinnung von Zink beträgt die Stromstärke in jedem Bad 9000 A. Wieviel Zink muß jedes Bad inner-

22 *I. Anwendung der Gesetze der Elektrochemie in technischen Berechnungen*

halb von 24 Stunden liefern (ohne Berücksichtigung des Koeffizienten der Stromausnutzung)?

Lösung:

$$M = qIt = 1,219 \cdot 9000 \cdot 24 = 263\,310 \text{ g.}$$

Beispiel 22: In der Elektrolytabelle eines Bleiwerkes beträgt die Stromstärke in jedem Bad 1450 A. Es soll die Leistungsfähigkeit jedes Bades in 24 Stunden ohne Berücksichtigung der Stromausnutzung bestimmt werden. Das Blei befindet sich in der Lösung in Form von zweiwertigen Ionen.

Lösung:

$$M = qIt = 3,862 \cdot 1450 \cdot 24 = 134\,500 \text{ g.}$$

3. Kathodische Stromausbeute (Stromausnutzung)

Für das Ausscheiden eines Gramm-Äquivalentes eines Stoffes ist in der Praxis erforderlich, daß durch den Elektrolyten eine Elektrizitätsmenge, die größer als 1 Farad ist, fließt. Diese Tatsache stellt keine Verletzung des Faraday-Gesetzes dar, sondern ist dadurch zu erklären, daß an der Kathode nicht nur Metall, sondern auch Wasserstoff abgeschieden wird, daß die Kathode oxydiert und sich löst, daß Nebenreaktionen (besonders bei den Metallen mit mehreren Oxydationsstufen) stattfinden, daß Verunreinigungen in den Elektrolyten enthalten sind und daß schließlich Stromverluste und Kurzschlüsse im Stromkreis auftreten können.

Als Stromausbeute (es darf nicht verwechselt werden mit der Energieausbeute) bezeichnet man das Verhältnis der Metallmenge, die an der Kathode tatsächlich niedergeschlagen ist, zu derjenigen Metallmenge, die (theoretisch) erzeugt worden wäre beim Durchfließen der gleichen Elektrizitätsmenge unter idealen Bedingungen (ohne Einfluß der Nebenvorgänge).

Die kathodische Stromausbeute beträgt in der Praxis meistens 90 bis 95%, nur unter den Laboratoriumsbedingungen (Coulombmeter) kann die Ausbeute 100% erreichen.

In der Praxis unterscheidet man manchmal eine kathodische und eine anodische Stromausbeute. Diese Unterscheidung hat einen Sinn bei der Verwendung löslicher Anoden. In diesem Falle wird die anodische Stromausbeute als das Verhältnis der Menge des an der Anode gelösten Metalls zu derjenigen Metallmenge, die an der Anode gelöst oder an der Kathode niedergeschlagen wäre im Falle des Durchfließens der gleichen Elektrizitätsmenge unter idealen Bedingungen, definiert.

In normalen Fällen, wenn die Anode nicht passiv ist, ist die anodische Stromausbeute etwas größer als die kathodische³⁾, und im Elektrolyt vergrößert sich

3) Der umgekehrte Fall tritt bei der Verwendung von Anoden aus Feinstein, bei der Elektrolyse von Nickel oder bei der Elektroaffinierung einiger Legierungen ein. In diesem Falle wird der Gehalt des raffinierten Metalls im Elektrolyt verringert.

3. Kathodische Stromausbeute

23

dabei allmählich die Konzentration des raffinierten Metalls, wie das beispielsweise bei der Elektrorefinierung von Kupfer der Fall ist.

Es muß bemerkt werden, daß wir es in der Praxis der Elektrometallurgie von Buntmetallen meistens mit der kathodischen Stromausbeute zu tun haben, da der Kathodensatz als ein Fertigprodukt des Werkes erscheint. In Zukunft werden wir unter der Bezeichnung „Stromausbeute“ gerade die kathodische Stromausbeute verstehen, wenn nichts anderes gesagt ist. Die Stromausbeute wird nach folgender Formel bestimmt:

$$\eta_i = \frac{26,80 \cdot b}{Ite} 100, \quad (19)$$

wo b die gewichtsmäßige Metallmenge in g, die an der Kathode ausgeschieden ist,
 I die Stromstärke in A,
 t die Dauer des Durchfließens des Stromes in Stunden,
 e das äquivalente Metallgewicht in g,
 26,80 die Anzahl der Ampere-Stunden, die einem Farad entspricht, ist.

Man kann auch eine andere Formel benutzen:

$$\eta_i = \frac{b}{q \cdot It} 100, \quad (20)$$

wo b das Gewicht des Niederschlages an der Kathode in g,
 I die Stromstärke in A,
 t die Dauer des Durchfließens des Stromes in Stunden,
 q das elektrochemische Äquivalent in g/A h
 ist.

Beispiel 23: Durch eine Lösung von Kupfervitriol ist ein Strom in der Stärke von 5 A im Laufe einer Stunde durchgeflossen. An der Kathode sind 5,65 g Kupfer ausgeschieden. Es soll die Stromausbeute bestimmt werden.

Lösung: Aus der Formel (19) erhalten wir:

$$\eta_i = \frac{26,80 \cdot 5,65}{5 \cdot 1 \cdot 31,785} 100 = \frac{15125}{158,925} = 95,3\%$$

Aus der Formel (20) erhalten wir:

$$\eta_i = \frac{5,65}{5 \cdot 1 \cdot 1,185} 100 = \frac{565}{5,925} = 95,3\%$$

Beispiel 24: Das Bad eines Werkes für die elektrolytische Gewinnung von Zink liefert in 24 Stunden 240 kg Zink. Es soll die Stromausbeute bestimmt werden, wenn die Stromstärke im Bad 9000 A beträgt.

Lösung: Aus der Formel (20) erhalten wir:

$$\eta_i = \frac{240000}{9000 \cdot 24 \cdot 1,219} 100 = 91,2\%$$

Beispiel 25: In einem Werk für die elektrolytische Gewinnung von Kupfer beträgt die Stromstärke in jedem Bad 7772 A. Die Kathodenperiode dauert 10 mal 24 Stunden. Die Anzahl der Kathoden im Bad beträgt 29 und die der Anoden 28. Das Gewicht des Niederschlages an der Kathode ist 72,7 kg. Es soll die Stromausbeute bestimmt werden.

Lösung: Aus der Formel (20) erhalten wir:

$$\eta_i = \frac{72700 \cdot 28}{7772 \cdot 10 \cdot 24 \cdot 1,185} 100 = 92,0\%$$

Die Anzahl der Kathoden ist bei der Bestimmung des Gesamtgewichts des Kupfers mit 28 angenommen, da von den 29 Kathoden beim Vorhandensein von nur 28 Anoden (wie dies beim Elektroraffinieren des Kupfers der Fall ist) nur 27 Kathoden von beiden Seiten beschlagen werden. Die beiden äußersten Kathoden werden nur von einer Seite beschlagen und haben zusammen ein Gewicht der vollen Kathode, d. h., im Bad sind 27 volle und 2 halbe Kathoden.

II. Elektrische Leitfähigkeit

4. Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Leiter

Man unterscheidet eine metallische elektrische Leitfähigkeit ohne Zersetzung und ohne Überführung des Stoffes, die mit Hilfe der „freien Elektronen“ erfolgt, und eine elektrolytische Leitfähigkeit, die mit einer Überführung der Ionen sowie mit einer Ausscheidung derselben in Form elektroneutraler Stoffe nur an den Elektroden⁴⁾ begleitet wird.

Die elektrische Leitfähigkeit der Metalle folgt ziemlich genau dem Ohmschen Gesetz. Als die elektrische Leitfähigkeit eines Stoffes bezeichnet man die Größe, die dem Widerstand reziprok ist und in Siemens (S) gemessen wird ($S = \frac{1}{\Omega}$).

Der Widerstand eines Leiters, der die Form eines Zylinders oder eines Prismas hat, steht im direkten Verhältnis zu seiner Länge L und im umgekehrten Verhältnis zur Fläche des Querschnitts F :

$$R = \varrho \frac{L}{F} = \frac{L}{\sigma \cdot F}. \quad (21)$$

Den Proportionalitätskoeffizienten ϱ bezeichnet man als den spezifischen Widerstand (bei $L = 1$ cm und $F = 1$ cm²). Er ist zahlenmäßig dem Widerstand eines Würfels mit einer Kantenlänge von 1 cm, ausgeführt aus dem betreffenden Werkstoff, gleich. Die dem spezifischen Widerstand reziproke Größe

$$\sigma = \frac{1}{\varrho} \quad (22)$$

bezeichnet man als die spezifische elektrische Leitfähigkeit und wird in Siemens je 1 cm ausgedrückt.

Unter Anwendung der oben angegebenen Bezeichnungen kann man das Ohmsche Gesetz wie folgt ausschreiben:

$$I = \frac{E}{R} = \frac{EF}{\varrho L} = \frac{\sigma EF}{L}. \quad (23)$$

In der Tafel 2 sind die Mittelwerte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der reinen Metalle in cm⁻¹S angeführt. Mit Hilfe der Formel (21) und der Tafel 2 kann man leicht den Widerstand des Leiters berechnen, wenn der Werkstoff, aus dem er angefertigt ist, und seine Abmessungen bekannt sind. Man muß stets im Auge behalten, daß bei der Benutzung des Koeffizienten aus der Tafel 2 die Abmessungen L und F in die Formel 21 in cm eingesetzt werden müssen.

4) Die elektrische Leitfähigkeit der Gase interessiert uns nicht, da dort die Entladung an den Elektroden und an den Wandungen des Gefäßes sowie auch im Gasmedium selbst beim Zusammenstoß der ionisierten Teilchen erfolgt.

Tafel 2
Spezifische elektrische Leitfähigkeit der reinen Metalle

Metall	Meßtemp. °C	Spezifische Leitfähigkeit Siemens	Metall	Meßtemp. °C	Spezifische Leitfähigkeit Siemens
Aluminium . . .	0	$3,82 \cdot 10^5$	Nickel	0	$1,48 \cdot 10^5$
Wismut	19	$0,88 \cdot 10^4$	Zinn	0	$0,766 \cdot 10^5$
Wolfram	0	$2,0 \cdot 10^5$	Osmium	20	$1,05 \cdot 10^5$
Gallium	0	$1,9 \cdot 10^4$	Palladium . . .	0	$0,96 \cdot 10^5$
Eisen, elektrolyt	20	$1,0 \cdot 10^5$	Platin	0	$0,89-1,02 \cdot 10^5$
Gold	0	$4,5 \cdot 10^5$	Rhodium	0	$2,15 \cdot 10^5$
Indium	0	$1,195 \cdot 10^5$	Quecksilber . .	18	$1,063 \cdot 10^4$
Iridium	18	$1,89 \cdot 10^5$	Rubidium	0	$0,78-0,86 \cdot 10^5$
Kalium	0	$1,43-1,64 \cdot 10^5$	Ruthenium . . .	0	$0,69 \cdot 10^5$
Kadmium	18	$1,29-1,32 \cdot 10^5$	Blei	0	$0,505 \cdot 10^5$
Kalzium	20	$0,95-2,18 \cdot 10^5$	Silber	0	$6,64 \cdot 10^5$
Kobalt	0	$1,61 \cdot 10^5$	Strontium	0	$0,33 \cdot 10^5$
Lanthan	18	$0,17 \cdot 10^5$	Antimon	0	$0,256 \cdot 10^5$
Lithium	0	$1,15 \cdot 10^5$	Tantal	0	$0,57-0,68 \cdot 10^5$
Magnesium . . .	0	$2,31 \cdot 10^5$	Tallium	0	$0,57 \cdot 10^5$
Kupfer	0	$6,34 \cdot 10^5$	Zesium	0	$0,535 \cdot 10^5$
Molybdän	0	$1,99 \cdot 10^5$	Zink	0	$0,174 \cdot 10^5$
Arsen	0	$0,285 \cdot 10^5$	Zerium	—	$0,133 \cdot 10^5$
Natrium	0	$2,22 \cdot 10^5$	Chrom	0	$0,385 \cdot 10^5$

Bei elektrotechnischen Berechnungen wird des öfteren in die Formel (21) die Länge in Metern und die Größe F in Quadratmillimetern eingesetzt. Es ist verständlich, daß sich dabei die Größe des Koeffizienten (der spezifische Widerstand) verändert. Unter dem spezifischen Widerstand versteht man in der Elektrotechnik den Widerstand des Leiters aus einem gegebenen Werkstoff bei einer Länge von 1 m und mit dem Querschnitt von 1 mm² bei der Temperatur von 15° C.

In der Tafel 3 sind die Werte der spezifischen Widerstände ρ_1 angegeben, sie können benutzt werden, wenn L in Metern und F in Quadratmillimetern ausgedrückt wird. Man darf nur nicht vergessen, in welchen Fällen die Werte ρ aus der Tafel 2 und in welchen Fällen ρ_1 aus der Tafel 3 entnommen werden müssen. Der Widerstand der Leiter erhöht sich bei einer Erhöhung der Temperatur, allerdings gibt es darin einige Ausnahmen. Diese Änderung in den Grenzen von 0 bis 50° und sogar bis 100° C ist ungefähr der Temperaturerhöhung proportional.

Die Änderung des Widerstandes eines gegebenen Leiters in der Größe von 1 Ohm bei einer Temperaturerhöhung um 1° C bezeichnet man als einen Temperaturkoeffizienten α . Der Koeffizient α ist negativ, wenn der Widerstand sich mit der Temperaturerhöhung verringert.

4. Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Leiter

27

Tafel 3
Spezifischer Widerstand (ρ_1)
einiger technischer Werkstoffe bei einer Temperatur von 15° C

Werkstoff	Spezi- fischer Wi- derstand	Werkstoff	Spezi- fischer Wi- derstand
Kupfer, chemisch rein	0,0162	Kruppin	0,8483
Kupfer für Leitungen	0,0175	Neusilber	0,3010
Eisendraht	0,1324	Nickel	0,1306
Blei	0,2076	Nickelin	0,4500
Quecksilber	0,9500	Manganin	0,4300
Silber, gegläht	0,0159	Konstantan	0,4900
Aluminium	0,0287	Michrom	1,0—1,1
Stahldraht	0,1843	Messing (70% Cu, 30% Zn)	0,07
Zink, gepreßt	0,059	Platin, gegläht	0,0937
Zinn	0,1420		

Wenn wir den Widerstand des Leiters bei einer beliebigen Temperatur kennen, können wir leicht seinen Widerstand auch bei einer anderen Temperatur berechnen, und zwar nach der Formel:

$$R_t = R_0 [1 + a (t - t_0)] \quad (24)$$

In der Tafel 4 sind die Temperaturkoeffizienten der Elektroleitfähigkeit einiger Metalle und Legierungen im Bereich von 0 bis 100° C angegeben.

Tafel 4
Werte der Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen

Metall	Temperatur- koeffizient	Metall	Temperatur- koeffizient
Aluminium	0,00423—0,00774	Natrium	0,00509
Wismut	0,00391	Nickel	0,00620—0,00675
Wolfram	0,00453—0,00510	Zinn	0,00447—0,00465
Gallium	0,00396	Osmium	0,00420
Eisen	0,00621—0,00657	Palladium	0,00354—0,00377
Gold	0,00377—0,00400	Platin	0,00367—0,00392
Indium	0,00407—0,00474	Rhodium	0,00421—0,00443
Iridium	0,00393—0,00411	Quecksilber . . .	0,00090
Kalium	0,00512—0,00581	Rubidium	0,00520
Kadmium	0,00419—0,00425	Blei	0,00406—0,00428
Kalzium	0,00333	Silber	0,00400—0,00410
Kobalt	0,00658	Strontium	0,00383
Lithium	0,00435—0,00489	Antimon	0,00473—0,00511
Magnesium	0,00381—0,00412	Tantal	0,00347—0,00350
Kupfer	0,00426—0,00433	Tallium	0,00478—0,00517
Kupfer, technisches	0,0040	Caesium	0,00443
Molybdän	0,00435	Zink	0,00404—0,00417
Arsen	0,00389		

Die Werte des Temperaturkoeffizienten erhöhen sich mit der Verbesserung der Reinheit des Metalls. Dadurch wird der Umstand erklärt, daß in der Tafel 4 die Grenzen der Veränderung des Wertes α angegeben sind.

Beispiel 26: Es soll der Widerstand einer Kathodenstange mit der Länge von 1,25 m und dem Querschnitt von 390 mm² bestimmt werden. Die Stange ist aus gewöhnlichem Leitungskupfer angefertigt.

Lösung: Wir benutzen die Formel (21). Da L in Metern und F in Quadratmillimetern angegeben sind, müssen wir den Wert ρ_1 aus der Tafel 3 entnehmen:

$$R = \rho_1 \frac{L}{F} = 0,0175 \frac{1,25}{390} = 0,0000561 \Omega \text{ bei } 15^\circ.$$

Beispiel 27: Es soll der Widerstand einer Kathodenstange aus einem Bad für die elektrolytische Raffinierung von Kupfer mit den Abmessungen wie im vorhergehenden Beispiel bei 40° C bestimmt werden. (Die Stange befindet sich unter einer Amperebelastung über einem heißen Elektrolyt, dessen Temperatur 55° C ist.)

Lösung: Aus der Formel (24) und Tafel 4 erhalten wir:

$$\begin{aligned} R_t &= R_0 [1 + \alpha(t - t_0)] = 0,0000561 [1 + 0,0040 (40 - 15)] \\ &= 0,0000561 (1 + 0,1025) = 0,0000619 \Omega. \end{aligned}$$

Wenn die Stange aus reinem Kupfer hergestellt wäre, würden wir aus der Formel (24), Tafel 2 und Tafel 4 erhalten:

$$R_0 = \frac{L}{\sigma F} = \frac{125}{6,3410^8 \cdot 3,9} = 5,04 \cdot 10^{-5} \Omega;$$

$$\begin{aligned} R_t &= R_0 [1 + \alpha(t - t_0)] = 0,0000504 [1 + 0,0043(40 - 0)] \\ &= 0,0000504 (1 + 0,172) = 0,000059 \Omega. \end{aligned}$$

Beispiel 28: Es soll der Widerstand der gleichen Kathodenstange (Beispiel 26) bestimmt werden, falls diese aus Aluminium hergestellt wäre.

Lösung: Aus den Formeln (21), (24) und den Tafeln 2 und 4 erhalten wir:

$$R_0 = \frac{L}{\sigma F} = \frac{125}{3,82 \cdot 10^8 \cdot 3,9} = 8,4 \cdot 10^{-5} \Omega = 0,000084 \Omega;$$

$$\begin{aligned} R_t &= R_0 [1 + \alpha(t - t_0)] = 0,000084 [1 + 0,0045 (40 - 0)] \\ &= 0,000084 (1 + 0,18) = 0,0000991 \Omega, \end{aligned}$$

d. h. bedeutend mehr als im vorhergehenden Beispiel.

5. Berechnung der Stromschienen und Leiter

Bei der Berechnung der Schienen und Leiter muß man zwei Faktoren berücksichtigen: Die Wahl des Querschnitts der Schiene für eine gegebene Stromstärke wird durch den Grad der Erwärmung der Schiene durch den Strom beeinflusst, und als zweiter Faktor erscheint die wirtschaftliche Seite der Frage. Die

Menge der elektrischen Energie, die in Wärme umgewandelt wird, hängt vom Widerstand der Schiene ab; der letztere erhöht sich mit der Verkleinerung des Querschnitts. Die Temperatur der Schiene darf die Temperatur der umgebenden Luft nicht mehr als um 20 bis 40° C übersteigen.

In der Tafel 5 sind die zulässigen Belastungen durch Gleichstrom für Kupferschienen bei einer Überhitzung derselben um 20, 30 und 40° C angeführt.

Tafel 5
Zulässige Belastungen für Kupferschienen

Abmessungen der Schienen / mm	Gewicht v. 1 lfd. Meter / kg	Geschwindigkeit der Luft, m/s								
		v = 0 (ruhige Luft)		v = 0,3		v = 0,5		v = 0,7		
		Bei Überhitzung der Schiene, °C								
		20	30	40	30	40	30	40	30	40
25 × 3	0,660	228	285	328	—	—	—	—	—	—
40 × 4	1,420	397	495	570	570	656	608	700	652	750
50 × 5	2,22	545	694	800	800	920	856	989	914	1052
60 × 8	4,27	822	1030	1185	1185	1360	1265	1455	1355	1560
100 × 10	8,89	1490	1860	2140	2140	2460	2285	2630	2440	2830

1. Die höchste Temperatur der umgebenden Luft ist mit 30° C angenommen.

2. Die Belastungen sind für solche Schienen angegeben, die sich in einem geschlossenen Raum befinden; dabei liegt die Schiene hochkant, und die ventilierende Luft bewegt sich von unten nach oben.

3. Die Leitfähigkeit des Kupfers ist mit 95% der Leitfähigkeit eines einwandfrei geglihten Kupfers angenommen. ($\rho_{19} = 0,0184 \Omega/\text{m}/\text{mm}^2$).

Mit der Vergrößerung des Querschnitts der Schiene verkleinert sich die für diese zulässige Stromdichte, da sich die großen Schienen viel schlechter abkühlen. Deswegen werden die Schienen des öfteren als zusammengesetzte Schienen ausgeführt. In Ergänzung zur Tafel 5 muß man bemerken, daß, wenn im Paket zwei, drei, vier Schienen vorhanden sind, die zulässigen Belastungen im Paket durch eine Multiplikation der Tafelangaben für eine einzelne Schiene mit dem Koeffizienten a ermittelt werden können. Bei zwei Schienen im Paket ist $a = 1,9$, bei dreien $a = 2,8$ und bei vier Schienen $a = 3,65$.

Die zulässige Belastung für ein beliebiges anderes Metall kann berechnet werden, wenn die zulässige Belastung für eine Kupferschiene bekannt ist. Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$I_x = I_{\text{Cu}} \sqrt{\frac{\sigma_x}{\sigma_{\text{Cu}}}}, \quad (25)$$

wo I_{Cu} die aus der Tabelle entnommene zulässige Belastung für eine Kupferschiene oder für einen Leiter mit gleichem Querschnitt,
 I_x die gesuchte zulässige Belastung,
 σ_x die Leitfähigkeit des gegebenen Metalls,
 σ_{Cu} die Leitfähigkeit des Kupfers
 ist.

Umgekehrt, wenn die Kupferschiene durch eine Schiene aus einem anderen Metall unter Beibehalten der gleichen Amperebelastung ersetzt werden muß, so kann man den erforderlichen Querschnitt der Schiene aus einem anderen Metall bestimmen, wenn der Querschnitt der Kupferschiene bekannt ist. Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$F_x = F_{\text{Cu}} \sqrt[3]{\left(\frac{\sigma_{\text{Cu}}}{\sigma_x}\right)^2}. \quad (26)$$

In der Praxis der Elektrometallurgie schwerer Buntmetalle werden infolge der besonders schweren Arbeitsbedingungen der Schienen gewöhnlich etwas niedrigere Belastungen zugelassen.

Für die Schienen, die den Elektroden Strom zuführen, wird im Durchschnitt in den großen Werken die Stromdichte in den Schienen mit ungefähr 1 A/mm² zugelassen. In den Werken für die Raffinierung von Kupfer, die mit einer höheren Badtemperatur arbeiten, wird die Stromdichte mit 0,8 bis 1,0 A/mm² und in großen Werken für die elektrolytische Gewinnung von Zink mit 1,0 bis 1,2 A/mm² zugelassen. Ist die Stromstärke nicht sehr hoch, läßt man die Stromdichte in den Schienen bis auf 1,4 bis 1,6 A/mm² zu. Die Stromdichte in den Kathoden- und Anodenstangen wird gewöhnlich mit 1,0 bis 1,25 A/mm² zugelassen, da, obgleich durch jede Stange der Strom in einer bedeutend kleineren Stärke fließt, sie sich doch über dem Elektrolyten unter sehr schweren Arbeitsbedingungen befindet.

Wie bereits oben erwähnt, ist der zweite Faktor, der die Wahl der Querschnittsfläche der Schiene 1 bis 3 beeinflusst, bei gegebener Stromstärke die wirtschaftliche Seite der Frage.

Beim Durchfließen des Stromes durch die Schiene wird ein Teil der elektrischen Energie unwiderruflich verlorengehen, da er sich in Wärmeenergie umwandelt. Die Menge der dabei erzeugten Wärme steht in direktem Verhältnis zur Stromstärke, die durch die Schiene fließt (bei einer unveränderlichen Spannung und bei einem unveränderlichen Querschnitt der Schiene). Aus der Formel (15) folgt:

$$Q = 0,239 I^2 R t = 0,239 I U t.$$

Die Erhöhung der Temperatur des Leiters steht dagegen im direkten Verhältnis zum Quadrat der Stromstärke und im umgekehrten Verhältnis zur dritten Potenz des Durchmessers, hängt also nicht von dessen Länge ab.

5. Berechnung der Stromschienen und Leiter

31

Die Formel von *Kannely*⁵⁾ für einen Beharrungszustand des Wärmegleichgewichts lautet:

$$\theta = C \frac{i^2}{d^3}, \quad (27)$$

wo H die Differenz zwischen der Temperatur des Leiters und der umgebenden Luft in °C,

C der Koeffizient der Wärmeabgabe, der für die Leiter in der freien Atmosphäre mit 0,16 und für die Leiter in geschlossenen Räumen mit 0,6 angenommen wird,

i die Stromstärke in A,

d der Durchmesser des Leiters in mm

ist.

Die Formel ist für Kupferleiter mit einem runden Querschnitt anwendbar.

Eine Universalformel lautet:

$$\theta = \frac{kI^2 \varrho}{Fn}, \quad (28)$$

wo I die Stromstärke in A,

ϱ der spezifische Widerstand des Werkstoffes, aus dem die Schiene angefertigt ist,

k der Koeffizient der Wärmeabgabe (k wird für Leitungen in der freien Atmosphäre mit 25 und für Leitungen in geschlossenen Räumen mit 85 angenommen; diese Werte sind aus den Werten C der vorhergehenden Formel ermittelt),

F die Querschnittsfläche der Schiene in mm²,

n der Umfang des Querschnittes der Schiene in mm

ist.

Einigermaßen genaue Ergebnisse erhält man aus dieser Formel dann, wenn für die dicken Leiter (500 bis 1000 mm²) die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur berücksichtigt wird und für die dünnen Leiter diese Änderung vernachlässigt werden kann.

Viel genauere Ergebnisse erhält man nach der Formel von *Teichmüller* und *Humann*:

$$\theta = \frac{I^2}{3,1d^2 + 1,2d^3} = \frac{I^2}{3,95F + 1,72F^{3/2}}. \quad (29)$$

Die Formel ist für dünne und auch für dicke, nicht isolierte Kupferleiter mit rundem Querschnitt anwendbar.

Ausgehend davon, daß beim Durchfließen des Stromes durch die Schienen ein Teil der elektrischen Energie für die Erwärmung der Schiene verlorengeht, und davon, daß, je größer die Querschnittsfläche der Schiene ist, desto kleiner

5) Die Formel liefert gute Ergebnisse nur für dicke Leiter.

diese Verluste sind, kann man den sogenannten günstigsten (vom wirtschaftlichen Standpunkt) Querschnitt der Schiene berechnen. Dieser Querschnitt wird durch folgende Voraussetzungen bestimmt: Wir nehmen an, daß die Kosten der jährlichen Verluste an elektrischer Energie in den Schienen den jährlichen Ausgaben für die Leitungen gleich sind. Diese letzten Ausgaben sind ihrerseits dem Gewicht der Leitungen proportional. Dann werden die Kosten der Energieverluste für 1 m der Schiene betragen:

$$P = I^2 \varrho \frac{L}{F} \cdot \frac{a}{1000} = I^2 \varrho \frac{100}{F} \cdot \frac{a}{1000} = \frac{I^2 \varrho a}{10 F},$$

wo I die Stromstärke,
 ϱ der spezifische Widerstand der Schiene,
 L die Länge (in unserem Falle 1 m),
 a die Kosten für ein kW/Jahr in Kop.

• ist.

Die jährlichen Ausgaben für die Leitungen setzen sich aus Kapitalinvestitionen und aus der Amortisation für 1 m der Schiene sowie aus den Ausgaben für die Instandsetzung und Bedienung der Leitungen zusammen:

$$R = \frac{k \cdot F \gamma L}{1000} \cdot \frac{p}{100} = \frac{k \cdot F \gamma 100}{1000} \cdot \frac{p}{100} = \frac{k \cdot F p \cdot \gamma}{1000},$$

wo k die Kosten für 1 kg der Schiene in Kop.,
 γ das spezifische Gewicht des Leiters,
 F der Querschnitt der Schiene,
 p die Ausgaben für die Leitung in % der Kosten der Schiene
 ist.

Die günstigste Variante erhalten wir dann, wenn $R = P$ ist, d. h.

$$\frac{I^2 \varrho a}{10 F} = \frac{k \cdot F \cdot p \cdot \gamma}{1000},$$

oder

$$\frac{I}{F} = \sqrt{\frac{k \cdot p \cdot \gamma}{100 a \varrho}}, \quad (30)$$

d. h., diese Formel ergibt die günstigste Stromdichte in den Schienen. Es muß bemerkt werden, daß auf den Werken der Buntmetallurgie nicht immer die wirtschaftlichste Stromdichte in den Schienen eingehalten wird, und zwar aus dem Grunde, weil hier ein Strom großer Stärke, mit einer niedrigen Spannung und auf verhältnismäßig kurze Entfernungen fließt.

Die dritte Methode der Berechnung der Leiter nach dem Spannungsabfall, der für die Berechnung von Beleuchtungsnetzen angewandt wird, ist in der metallurgischen Praxis überhaupt nicht anwendbar, da man es hier mit kurzen Schienen und großem Querschnitt zu tun hat.

Die Berechnung auf Sicherheit bei der Erwärmung stellt somit die entscheidende Berechnung dar.

Beispiel 29: Durch eine Kupferschiene wird ein Strom in der Stärke von 1000 A geleitet. Es soll der Querschnitt der Schiene bestimmt werden unter Benutzung der Tafel 5, wenn eine Überhitzung der Schiene von nur 20° C zugelassen wird und eine Zirkulation der Luft um die Schiene herum nicht vorhanden ist.

Lösung: In Tafel 5 finden wir, daß durch die Schiene mit einem Querschnitt von 100 mal 10 = 1000 mm² ein Strom von 1490 A und durch eine Schiene mit dem Querschnitt 60 mal 8 = 480 mm² ein Strom von 822 A geleitet werden kann. Wir extrapolieren: (1490 — 822) = 668 A ÷ (1000 weniger 480) = 520 mA²;

$$(1000 - 822) = 178 \text{ A} \div X:$$

$$X = \frac{520 \cdot 178}{668} = 140 \text{ mm}^2;$$

$$F = 480 + 140 = 620 \text{ mm}^2,$$

d. h. ungefähr 77,5 mal 8 mm. Die Stromdichte in der Schiene beträgt:

$$i = \frac{1000}{620} = 1,61 \text{ A/mm}^2.$$

Beispiel 30: Die Kupferschiene aus dem Beispiel 29 muß durch eine Aluminiumschiene ersetzt werden, zu diesem Zweck sollen ihr Querschnitt und auch die Stromdichte in der Schiene bestimmt werden. Die Berechnung wird für die Erwärmung durchgeführt.

Lösung: Unter Benutzung der Formel (26) und der Tafel 2 finden wir:

$$F_x = F_{\text{Cu}} \sqrt[3]{\left(\frac{\sigma_{\text{Cu}}}{\sigma_x}\right)^2} = 620 \sqrt[3]{\left(\frac{6,34 \cdot 10^5}{3,82 \cdot 10^5}\right)^2} = 870 \text{ mm}^2;$$

$$i = \frac{1000}{870} = 1,15 \text{ A/mm}^2.$$

Beispiel 31: Wie groß ist die Stromstärke, die durch die Schiene in Beispiel 29 geschickt werden kann, wenn dieselbe nicht aus Kupfer, sondern aus Aluminium hergestellt wird ohne Abänderung der Abmessungen des Querschnittes?

Lösung: Aus der Formel (25) und der Tafel 2 erhalten wir:

$$I_x = I_{\text{Cu}} \sqrt{\frac{\sigma_x}{\sigma_{\text{Cu}}}} = 1000 \sqrt{\frac{3,82 \cdot 10^5}{6,34 \cdot 10^5}} = 776 \text{ A};$$

$$i = \frac{776}{620} = 1,25 \text{ A/mm}^2.$$

Beispiel 32: Bis auf welche Temperatur wird sich die Schiene im Beispiel 29 erwärmen, wenn a) bei einem Querschnitt von 620 mm^2 ihre Abmessungen $77,5 \text{ mal } 8 \text{ mm}$ sind; b) bei einem Querschnitt von 620 mm^2 die Schiene rund ist? Die Temperatur im Werk in der Nähe der Schiene beträgt 25° C . Die Leitfähigkeit des Kupfers muß aus der Tafel 3 für Leitungsmaterial entnommen werden.

Lösung: Für eine rechteckige Schiene erhalten wir nach der Formel (28):

$$\theta = \frac{85 I^2 \rho}{F \cdot n},$$

und nach der Formel (24):

$$R_{35} = R_{15} [1 + 0,004 (35 - 15)] = 0,0175 (1 + 0,08) \approx 0,0189 \Omega/\text{m/mm}^2.$$

Die Temperaturerhöhung der Schiene beträgt dann:

$$\theta = \frac{85 \cdot 1000^2 \cdot 0,0189}{620 \cdot 171} = 15,15^\circ \text{ C},$$

d. h., die Temperatur der Schiene beträgt $35 + 15 = 50^\circ \text{ C}$, folglich erhalten wir:

$$R_{50} = 0,0175 [1 + 0,04 (50 - 15)] = 0,0175 (1 + 0,14) \\ = 0,0200 \Omega/\text{m/mm}^2$$

und

$$\theta = \frac{85 \cdot 1000^2 \cdot 0,02}{620 \cdot 171} = 16,05^\circ \text{ C}.$$

Der Durchmesser der runden Schiene beträgt:

$$D = \sqrt{\frac{4F}{\pi}} = \sqrt{\frac{620 \cdot 4}{\pi}} = 28,1 \text{ mm},$$

und die Temperaturerhöhung:

$$\theta = \frac{85 \cdot 1000^2 \cdot 0,0189}{620 \cdot \pi \cdot 28,1} = 29,4^\circ \text{ C}.$$

$$R_{65} = 0,0175 [1 + 0,004 (65 - 15)] = 0,0175 (1 + 0,004 \cdot 50) \\ = 0,0175 \cdot 1,2 = 0,0210 \Omega/\text{m/mm}^2;$$

$$\theta = \frac{85 \cdot 1000^2 \cdot 0,021}{620 \cdot \pi \cdot 28,1} = 32,6^\circ \text{ C}.$$

5. Berechnung der Stromschienen und Leiter

35

Wir prüfen jetzt die Erwärmung der runden Kupferschiene nach der Formel von *Teichmüller* und *Humann*.

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{I^2}{3,95 F + 1,72 F^{3/2}} = \frac{1000^2}{3,95 \cdot 620 + 1,72 \cdot 620^{3/2}} \\ &= \frac{1000^2}{2450 + 1,72 \cdot 15450} = 34,4^\circ \text{C},\end{aligned}$$

d. h., wir erhalten fast dasselbe Ergebnis wie auch nach der Formel von *Kannely*.

Aus den Berechnungen ist klar ersichtlich, daß die flachen rechteckigen Schienen bedeutend vorteilhafter sind, weil sie bei der gleichen Querschnittsfläche einen größeren Umfang haben, d. h. eine größere Kühlfläche.

Beispiel 33: Bis auf welche Temperatur wird sich eine Aluminiumschiene aus Beispiel 30 bei einer Querschnittsfläche von 870 mm² erwärmen, wenn diese rechteckig mit den Abmessungen 9,3 mal 93 mm ausgeführt wird?

Lösung:

$$\begin{aligned}R_{35} &= 0,029 [1 + 0,042 (35 - 15)] = 0,029 (1 + 0,084) \\ &= 0,0315 \Omega/\text{m}/\text{mm}^2,\end{aligned}$$

$$\theta = \frac{85 \cdot 1000^2 \cdot 0,0315}{870 \cdot 204,6} = 15,05^\circ \text{C},$$

d. h., die Temperatur der Schiene beträgt 35 + 15 = 50° C,

$$\begin{aligned}R_{50} &= 0,029 [1 + 0,042 (50 - 15)] = 0,029 \cdot 1,147 \\ &= 0,0333 \Omega/\text{m}/\text{mm}^2,\end{aligned}$$

$$\theta = \frac{85 \cdot 1000^2 \cdot 0,0333}{870 \cdot 204,6} = 15,9^\circ,$$

d. h., sie wird sich bis auf dieselbe Temperatur erwärmen wie auch die Kupferschiene, was eigentlich selbstverständlich ist, da diese beiden Schienen für die gleiche zulässige Erwärmung nach den Formeln (25) und (26) berechnet sind.

Beispiel 34: Es soll die wirtschaftlichste Stromdichte in Schienen unter folgenden Bedingungen bestimmt werden: Der Preis für gewalztes Leitungskupfer beträgt 2000 Rubel je Tonne; das spezifische Gewicht des Kupfers ist 8,9; der Preis für eine kWh beträgt 1 Kop.; die Abschreibungen für Kapitalinvestierung und die Amortisation der Schienen und der Hilfseinrichtung, die mit dem Gewicht der Leitungen in Verbindung stehen, betragen 10%.

Lösung: Aus der Formel (30) erhalten wir:

$$\begin{aligned}i &= \sqrt{\frac{k p \gamma}{100 a \varrho}} = \sqrt{\frac{200 \cdot 10 \cdot 8,9 \cdot 10^6}{100 \cdot 1 \cdot 8760 \cdot 1,75}} \\ &= 108 \text{ A}/\text{cm}^2 = 1,08 \text{ A}/\text{mm}^2.\end{aligned}$$

Beispiel 35: Es soll die wirtschaftlichste Stromdichte für Aluminiumschienen unter der Bedingung des vorhergehenden Beispiels, wenn Aluminium um 10% teurer als Kupfer ist, bestimmt und die Kosten des Metalls für die Überleitung auf eine Entfernung von 1000 m verglichen werden (den Vergleich kann man für einen laufenden Meter der Schiene anstellen).

Lösung:

$$i = \sqrt{\frac{k p \gamma}{100 a \rho}} = \sqrt{\frac{220 \cdot 10 \cdot 2,7}{100 \cdot 1 \cdot 8760 \cdot 2,87 \cdot 10^{-6}}} \\ = 48,7 \text{ A/cm}^2 = 0,487 \text{ A/mm}^2.$$

Zum Vergleich nehmen wir die Gewichte der Schienen aus Kupfer und aus Aluminium:

$$\frac{q_{\text{Cu}}}{q_{\text{Al}}} = \frac{V_{\text{Cu}} \gamma_{\text{Cu}}}{V_{\text{Al}} \gamma_{\text{Al}}} = \frac{F_{\text{Cu}} L \gamma_{\text{Cu}}}{F_{\text{Al}} L \gamma_{\text{Al}}}.$$

Es ist aber:

$$i_{\text{Cu}} = \frac{I}{F_{\text{Cu}}}; \\ i_{\text{Al}} = \frac{I}{F_{\text{Al}}}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen finden wir: $\frac{F_{\text{Cu}}}{F_{\text{Al}}} = \frac{i_{\text{Al}}}{i_{\text{Cu}}}$ und setzen diese

Werte in die erste Gleichung ein:

$$\frac{q_{\text{Cu}}}{q_{\text{Al}}} = \frac{F_{\text{Cu}} \gamma_{\text{Cu}}}{F_{\text{Al}} \gamma_{\text{Al}}} = \frac{i_{\text{Al}} \gamma_{\text{Cu}}}{i_{\text{Cu}} \gamma_{\text{Al}}} = \frac{0,487 \cdot 8,9}{1,08 \cdot 2,7} = 1,485,$$

d. h., die Kupferschiene wiegt mehr als die Aluminiumschiene bei gleicher Wirtschaftlichkeit, und zwar das 1,485fache.

In bezug auf die Kosten (Aluminium ist um 10% teurer als Kupfer) erhalten wir:

$$\frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Al}}} = \frac{q_{\text{Cu}} \cdot 1}{q_{\text{Al}} \cdot 1,1} = 1,485 \cdot \frac{1}{1,1} = 1,35,$$

d. h., die Kosten der Kupferschiene sind um das 1,35fache höher.

Dieses Beispiel illustriert sehr gut den Vorteil der Verwendung der Aluminiumschienen, deren Kosten bei gleicher Wirtschaftlichkeit nur 75% der Kosten der Kupferschienen betragen. Als ein Nachteil der Aluminiumschienen erscheint ihre leichte Zersetzbarkeit durch den Elektrolyten, aber als Stromzuführungsschienen von Gleichrichtern zu den Bädern (oder von der Transformatorstation zu den Gleichrichtern) sind sie sehr gut zu verwenden.

6. Elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen

37

Beispiel 36: Für einen Vergleich der Kupfer- und Aluminiumschienen soll die Temperatur der Erwärmung der beiden Schienen bei einer Stromstärke von 1000 A unter Benutzung der Formel von *Kannely* bei einer Temperatur in den Werkräumen von 25° C bestimmt werden.

Lösung:

a) Kupferschiene:

$$F = \frac{I}{i} = \frac{1000}{1,08} = 926 \text{ mm}^2 = 92,6 \cdot 10 \text{ mm};$$

$$\Theta = \frac{kI^2 \rho}{F \cdot n} = \frac{85 \cdot 1000^2 \cdot 0,0175}{926 \cdot 205,2} = 7,84^\circ \text{C},$$

d. h., die Temperatur der Schiene beträgt $25 + 7,84 \approx 33^\circ \text{C}$.

$$R_{33} = 0,0175 [1 + 0,04 (33 - 15)] = 0,0175 \cdot 1,072 \\ = 0,0188 \Omega/\text{m}/\text{mm}^2,$$

$$\Theta = \frac{85 \cdot 1000^2 \cdot 0,0188}{926 \cdot 205,2} = 8,4^\circ \text{C};$$

b) Aluminiumschiene:

$$F = \frac{1000}{0,487} = 2050 \text{ mm}^2 = 137 \cdot 15 \text{ mm}^2;$$

$$\Theta = \frac{85 \cdot 1000^2 \cdot 0,0287}{2050 \cdot 302} = 3,95^\circ \text{C},$$

d. h., die Temperatur der Schiene beträgt $25 + 3,95 \approx 29^\circ \text{C}$;

$$R_{29} = R_{15} [1 + (29 - 15)] = 0,0287 [1 + 0,045 (29 - 15)] \\ = 0,0287 \cdot 1,063 = 0,0305 \Omega/\text{m}/\text{mm}^2$$

$$\Theta = \frac{85 \cdot 1000^2 \cdot 0,0305}{2050 \cdot 302} = 4,2^\circ \text{C}.$$

Aus dem Beispiel ist ersichtlich, daß die Aluminiumschiene mit einem wirtschaftlichen Querschnitt nur halb so stark erwärmt wird.

6. Elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen

Die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen der Elektrolyte wird durch das Vorhandensein von Ionen, die die Elektrizität übertragen, erklärt. Vorläufig kann man die Frage als ungeklärt ansehen, ob der ganze Stoff, der im Wasser gelöst ist, vollständig in Ionen zerfällt oder nur ein gewisser (dissoziierter) Teil. Ein teilweiser Zerfall (Dissoziation) in Ionen des im Wasser gelösten Stoffes erscheint als die Grundlage der Theorie der elektrolytischen

Dissoziation von *Svante-Arrhenius*. Dagegen hatten mehrere experimentelle Tatsachen die amerikanische Schule der Physiker und Chemiker (*Lewis* u. a.) veranlaßt, das Vorhandensein des gelösten Stoffes nur in Form von Ionen anzuerkennen, d. h. als vollkommen in der Lösung zerfallene Stoffe.

Ohne die Einzelheiten der beiden Theorien zu berühren, muß man bemerken, daß die Theorie von *Arrhenius* bei der Anwendung auf schwache Elektrolyte weniger Widersprüche aufweist, während die Theorie der starken Elektrolyte (begründet von *Debye*, *Hückel*, *Millner*, *Onsager*) in Anwendung auf starke Elektrolyte bessere Ergebnisse erzielt.

Soweit wir bei den metallurgischen Berechnungen mit Lösungen starker Elektrolyten zu tun haben werden, werden wir uns auf die Annahme stützen, daß der Stoff in der Lösung nur in Form von Ionen vorhanden ist.

Die Lösungen, ebenso auch die Metalle, besitzen einen bestimmten Widerstand, der in der Regel bei ihnen viel größer ist als bei den Metallen. Wie auch bei den Metallen wird die elektrische Leitfähigkeit bei den Lösungen durch die gleiche Formel ausgedrückt:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}.$$

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist die elektrische Leitfähigkeit eines Würfels mit der Kantenlänge von 1 cm, d. h. die elektrische Leitfähigkeit von 1 cm³ der Lösung. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Lösungen ändert sich sehr merklich mit der Änderung der Konzentration und der Temperatur. Zum Unterschied von der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle vergrößert sich die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen bei einer Temperaturerhöhung:

$$\sigma_t = \sigma_{18} [1 + a(t - 18)],$$

wo σ die elektrische Leitfähigkeit der Lösung bei der Temperatur von $t^\circ \text{C}$,
 σ_{18} die bekannte elektrische Leitfähigkeit bei 18°C ,
 a der Temperaturkoeffizient der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung bei einer Temperaturerhöhung um 1°C
 ist.

Ganz genaue Ergebnisse liefert diese Formel bei Temperaturen von 30 bis 35°C . Bei höheren Temperaturen sind die berechneten Ergebnisse etwas größer als die experimentellen.

In der Tafel 6 sind die Elektroleitfähigkeiten von Lösungen einiger wichtiger Salze in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen angegeben, außerdem sind die spezifischen Gewichte der Lösungen d und der Temperaturkoeffizient der Elektroleitfähigkeit a angegeben.

In Bild 1 sind die Werte der Elektroleitfähigkeit einiger typischer Elektrolyte und in Bild 2 die Werte des spezifischen Widerstandes 1 N der Lösung des schwefelsauren Nickels bei 25°C in Abhängigkeit vom Gehalt an Salzen der Alkalimetalle, des Magnesiums und der Borsäure in der Lösung dargestellt.

6. Elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen

39

Tafel 6
Elektrische Leitfähigkeit, spezifisches Gewicht
und Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit einiger Salzlösungen.

Konzentration		Spez. Gewicht d_{18}	Leitfähigkeit d_{18}	Temperaturkoeff. d. Leitfähigkeit α	Konzentration		Spez. Gewicht d_{18}	Leitfähigkeit d_{18}	Temperaturkoeff. d. Leitfähigkeit α
%	g-äquiv / l				%	g-äquiv / l			
CuSO₄					NiSO₄				
2,5	0,321	1,0246	0,0109	0,0213	5,0	0,5	1,0379	0,0153	0,0231
5,0	0,658	1,0531	0,0189	0,0216	10,0	1,0	1,0759	0,0254	0,0227
10,0	1,387	1,1073	0,0320	0,0218	15,0	2,0	1,1503	0,0385	0,0241
15,0	2,194	1,1675	0,0421	0,0231	17,5	3,0	1,2219	0,0452	0,0250
17,5	2,631	1,2003	0,0458	0,0236					
ZnSO₄					FeSO₄				
5	0,651	1,0509	0,0191	0,0225	10	0,5	1,0344	0,0154	0,0218
10	1,371	1,1069	0,0321	0,0223	15	1,0	1,0692	0,0258	0,0218
15	2,169	1,1675	0,0415	0,0228	20	2,0	1,1375	0,0390	0,0223
20	3,053	1,2323	0,0468	0,0241	25	3,0	1,2018	0,0461	0,0231
25	4,040	1,3045	0,0480	0,0258	30	3,56	1,2359	0,0470	0,0243
30	5,124	1,3788	0,0444	0,0273					
CdSO₄					MnSO₄				
5	0,504	1,0486	0,0145	0,0206	5	0,689	1,0456	0,0190	0,0221
10	1,060	1,1026	0,0247	0,0206	10	1,476	1,0982	0,0315	0,0216
15	1,674	1,1607	0,0325	0,0208	15	2,034	1,1343	0,0372	0,0216
20	2,354	1,2245	0,0388	0,0214	20	3,231	1,2108	0,0433	0,0223
25	3,112	1,2950	0,0430	0,0223	25	4,257	1,2756	0,0425	0,0242
30	3,958	1,3725	0,0436	0,0236	30	5,321	1,3400	0,0383	0,0265
35	4,902	1,4575	0,0424	0,0254	35	6,639	1,4187	0,0300	0,0294

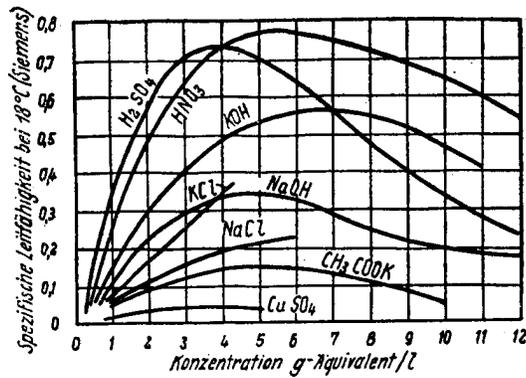


Bild 1. Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit einiger Elektrolyte von der Konzentration

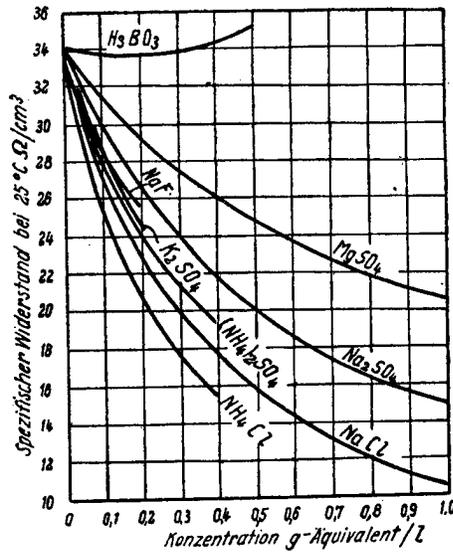


Bild 2. Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes einer 1 n Nickelsulfatlösung bei 25°C vom Gehalt an Alkalimetallsalzen, Magnesiumsulfat und Borsäure in der Lösung

6. Elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen

41

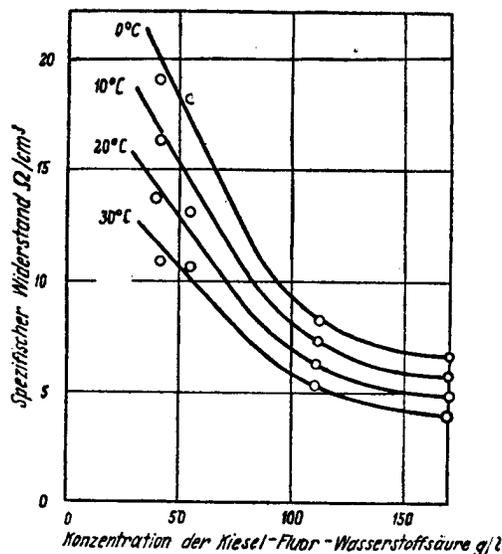


Bild 3. Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes einer Bleifluokieselsäurelösung (100g/l Pb) von der Temperatur und vom Gehalt an freier Fluokieselsäure

In Bild 3 ist die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes des kieselfluor-sauren Bleielektrolyten, der 100 g Blei auf einen Liter Lösung enthält, von der Temperatur und vom Gehalt der freien Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt.

Beispiel 37: Es soll die spezifische Leitfähigkeit einer 12,5%igen Lösung schwefelsauren Kadmiams bei 35° C bestimmt werden.

Lösung: Zunächst bestimmen wir aus der Tafel 6 die spezifische Leitfähigkeit einer 12,5%igen Lösung schwefelsauren Kadmiams bei 18° C als das arithmetische Mittel aus den Werten der elektrischen Leitfähigkeit für die 10- und 15%igen Lösungen:

$$\sigma_{18} = \frac{0,0247 + 0,0325}{2} = 0,0286 \text{ S} \cdot \text{cm}^3$$

Analog finden wir auch den Temperaturkoeffizienten der 12,5%igen Lösung:

$$\alpha = \frac{0,0206 + 0,0208}{2} = 0,0207.$$

Dann erhalten wir:

$$\begin{aligned}\sigma_{35} &= \sigma_{18} [1 + a (35 - 18)] = 0,0286 (1 + 0,0207 \cdot 17) \\ &= 0,0286 \cdot 1,352 = 0,0387 \text{ S}\end{aligned}$$

Beispiel 38: Es soll der spezifische Widerstand einer Kupfervitriollösung in der Konzentration von 8,35% bei 31,5° C bestimmt werden.

Lösung: Zunächst finden wir die spezifische Leitfähigkeit einer 8,35%igen Kupfervitriollösung bei 18° C durch Interpolation der Werte der elektrischen Leitfähigkeiten der 5- und 10%igen Lösungen. Eine Lösung in der Konzentration von 5% hat $\sigma = 0,0189$ und die 10%ige Lösung $\sigma = 0,0320$. Aus dem Verhältnis

$$5 : 0,0131 = (8,35 - 5 = 3,35) : X$$

folgt

$$X = \frac{0,0131 \cdot 3,35}{5} = 0,0088.$$

Folglich wird die elektrische Leitfähigkeit einer 8,35%igen Lösung bei 18° C betragen:

$$\sigma_{18} = 0,0189 + 0,0088 = 0,0277 \text{ S.}$$

und bei einer Temperatur von 31,5° C

$$\begin{aligned}\sigma_{31,5} &= \sigma_{18} [1 + a (31,5 - 18)] = 0,0277 (1 + 0,0217 \cdot 13,5) \\ &= 0,0277 \cdot 1,293 = 0,0358 \text{ S}\end{aligned}$$

$$e = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{0,0358} = 27,9 \text{ } \Omega/\text{cm}^3$$

Beispiel 39: Ein Elektrolyt im Bad für die Elektroraffinierung von Blei hat folgende Zusammensetzung: 100 g/l Pb und 100 g/l H_2SiF_6 (freie). Die Temperatur des Elektrolyten beträgt 30° C. Es soll die spezifische Leitfähigkeit eines solchen Elektrolyten bestimmt werden.

Lösung: Aus dem Diagramm in Bild 3 finden wir für 100 g/l Pb und 100 g/l H_2SiF_6 $e_{30} = 5,54 \text{ } \Omega/\text{cm}^3$. Daraus folgt:

$$\sigma_{30} = \frac{1}{e_{30}} = \frac{1}{5,54} = 0,1805 \text{ S.}$$

7. Die Bestimmung des Widerstandes des Elektrolyten nach der Methode von Skowronski

In der Praxis hat man nicht mit den reinen neutralen Lösungen zu tun, sondern in der Regel mit angesäuerten und verunreinigten Elektrolyten. Die Ansäuerung, die Erwärmung des Elektrolyten und manchmal auch der Zusatz von

7. Bestimmung des Widerstandes der Elektrolyten nach der Methode Skowronski 43

Salzen bezwecken die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung. Aus demselben Grunde wird das Ansammeln von Beimischungen in der Lösung, die ihre elektrische Leitfähigkeit herabdrücken, verhindert.

Das Ansäuern und auch das Erwärmen des Elektrolyten haben ihr technologisches und wirtschaftliches Optimum, das gewöhnlich auf experimentellem Wege bestimmt wird. Die technologischen Faktoren (Auflösung des Kathodensatzes) zwingen sogar in manchen Fällen, die Lösung bis auf eine bestimmte Temperatur abzukühlen, obgleich dadurch der Widerstand der Lösung erhöht wird (Elektrolyse von Zink).

Die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit der Werkselektrolyten ist sehr schwierig. Es gibt noch keine Methoden, die die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit und des Widerstandes der verunreinigten Werkselektrolyten unter Berücksichtigung der Änderung der Konzentration der gelösten Komponenten und der Temperatur des Elektrolyten ermöglichen. Nur für die Elektrolyten des Kupferraffinierungsbadest ist eine solche Methode von *Skowronski* ausgearbeitet worden.

Diese Methode, die nach der Analyse des Elektrolyten die Berechnung seines Widerstandes gestattet, hat eine große praktische Bedeutung. *Skowronski* führt einen neuen Begriff ein: prozentualer Widerstand. Als den prozentualen Widerstand bezeichnet er die Änderung des Widerstandes bei verschiedenen Temperaturen, die mit dem Widerstand des Elektrolyten bei einer bestimmten Temperatur verglichen wird, wobei er diesen Widerstand mit 100% annimmt.

Elektrolyse von Kupfer

Die Änderungen des Widerstandes, die durch die Änderungen der Temperatur und den Säuregehalt des Kupferelektrolyten hervorgerufen werden, sind in den Tafeln 7 und 8 angeführt. Für die Elektroraffinierung von Kupfer wird als die übliche Temperatur des Bades 55° C angenommen.

Tafel 7

Einfluß der Temperatur auf den prozentualen Widerstand

Konzentration der Schwefelsäure g/l	Prozentualer Widerstand bei °C						
	40	45	50	55	60	65	70
100	111,2	107,2	103,4	100	97,1	94,4	92,2
150	112,3	107,5	103,5	100	96,8	94,1	91,6
175	112,2	108,1	103,8	100	96,6	94,0	91,4
200	113,9	108,2	103,8	100	96,7	93,6	90,9
250	114,2	108,8	104,2	100	96,5	93,2	90,3

Tafel 8

Einfluß des Säuregehalts auf den prozentualen Widerstand

Konzentration der Schwefelsäure g/l	Prozentualer Widerstand bei °C						
	40	45	50	55	60	65	70
100	137,8	138,7	138,9	139,1	139,5	139,9	140
150	100	100	100	100	100	100	100
175	89,6	89,6	89,4	89,1	89,2	89,1	88,9
200	82,2	82,2	81,7	81,5	81,4	81,1	80,9
250	72,9	72,5	72,2	72,7	71,5	71,1	70,8

Aus Tafel 7 ist ersichtlich, daß, wenn der Widerstand der Schwefelsäurelösung bei 55° C mit 100% angenommen wird, der prozentuale Widerstand bei den anderen Temperaturen von der Konzentration der Schwefelsäure fast gar nicht abhängen wird. Aus Tafel 8 ist ersichtlich, daß, wenn der Widerstand der Lösung mit einem Gehalt von 150 g/l H₂SO₄ mit 100% angenommen wird, der prozentuale Widerstand der Lösungen mit einem anderen Säuregehalt von der Temperatur fast gar nicht abhängen wird.

Es muß bemerkt werden, daß wir mit 100% nicht nur den Widerstand einer Lösung, die 150 g/l H₂SO₄ bei 55° C enthält, annehmen können, sondern auch den Widerstand einer beliebigen anderen Lösung. Um den spezifischen Widerstand einer Lösung mit einem bekannten Säuregehalt bei gegebener Temperatur zu bestimmen, wird die folgende Formel benutzt:

$$\rho = \frac{Rp_1 \cdot p_2}{100 \cdot 100}, \quad (31)$$

wo ρ der spezifische Widerstand der gesuchten Lösung,

R der spezifische Widerstand der Lösung, die 100 g/l enthält und bei 55° C 1,364 Ω /cm³ beträgt,

p_1 der prozentuale Widerstand der Lösung mit einem gegebenen Gehalt an H₂SO₄ — „Berichtigung für den Säuregehalt“,

p_2 der prozentuale Widerstand bei der Temperatur der gesuchten Lösung — „Berichtigung für die Temperatur“

ist.

Mit Hilfe der Tafeln 7 und 8 und der Formel (31) kann man die Aufgaben der Bestimmung des spezifischen Widerstandes der Lösungen mit verschiedenem Säuregehalt im Temperaturbereich von 40 bis 70° C lösen.

Wenn der Säuregehalt und die Temperatur der gesuchten Lösung innerhalb der in der Tafel angegebenen Zahlen liegen (z. B. $t = 51,5^\circ$ C Gehalt an H₂SO₄ — 127 g/l), so wird der entsprechende prozentuale Widerstand durch Interpolation gefunden. Für die Erleichterung der Berechnungen führen wir

7. Bestimmung des Widerstandes der Elektrolyten nach der Methode Skowronski 45

hier eine genauere Tafel der Änderung des prozentualen Widerstands mit dem Säuregehalt bei 55° C an (Tafel 9).

Tafel 9

Änderung des prozentualen Widerstands mit der Änderung des Säuregehaltes

Schwefelsäure- gehalt g/l	Widerstand Ohm/cm ³	Prozentualer Widerstand	Prozentuale Differenz 1 g/l d -Säure
100	1,903	139,48	1,082
110	1,755	128,66	0,950
120	1,625	119,16	0,742
130	1,524	111,74	0,669
140	1,433	105,05	0,505
150	1,364	100,00	0,495
160	1,296	95,05	0,403
170	1,240	91,02	0,362
180	1,191	87,40	0,317
190	1,148	84,23	0,276
200	1,111	81,47	0,246
210	1,077	79,01	0,218
220	1,047	76,83	0,194
230	1,024	74,89	0,172
240	1,000	73,17	0,153
250	0,978	71,64	0,137
260	0,959	70,27	0,124
270	0,942	69,03	

Die Werkselektrolyten sind keine reinen Lösungen der Schwefelsäure, sondern enthalten eine große Menge Kupfer und auch eine ganze Reihe von Beimischungen: Nickel, Eisen, Arsen usw.

Durch die Versuche von *Skowronski* und *Reinoso* wurde bewiesen, daß, wenn der Schwefelsäurelösung eine gleiche Menge von Kupfer-, Nickel- und Eisensulfaten oder auch Arsensäure zugesetzt wird, der spezifische Widerstand bei verschiedenen Temperaturen und Säuregehalten verändert, aber der prozentuale Widerstand der Lösungen nicht verändert wird. Andererseits ist die Vergrößerung des Widerstandes als Ergebnis des Zusatzes zur Lösung von Kupfer, Nickel, Eisen oder Arsen in einer Menge bis zu 30 g/l der Menge des zugesetzten Salzes proportional.

Nach den Angaben von *Skowronski* erhöht sich der Widerstand des Elektrolyten wie folgt:

1 g/l Cu	um 0,657 %,
1 g/l Ni	um 0,766 %,
1 g/l Fe	um 0,808 %,
1 g/l As	um 0,0725 %.

Den Widerstand eines Werkselektrolyten kann man nach folgender Formel berechnen:

$$\rho = \frac{(Rp_1p_2(100 + 0,657 \cdot Cu)(100 + 0,766 \cdot Ni))}{100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot (100 + 0,818 \cdot Fe)(100 + 0,0725 \cdot As)}, \quad (32)$$

wo R^1 der Widerstand der Lösung mit einem Gehalt an H_2SO_4 von 150 g/l bei 55° C, der 1,364 Ω/cm^3 beträgt,

p_1 Berichtigung für den Säuregehalt,

p_2 Berichtigung für die Temperatur,

Cu der Kupfergehalt im Elektrolyt, g/l,

Ni der Nickelgehalt im Elektrolyt, g/l,

Fe der Eisengehalt im Elektrolyt, g/l,

As der Arsengehalt im Elektrolyt, g/l

ist.

Es muß bemerkt werden, daß, soweit der Schwefelsäuregehalt durch Titration mit Alkali bestimmt wird, vom gesamten Säuregehalt $\frac{2}{3}$ des Arsengehalts im Elektrolyt abgezogen werden müssen. Diese Differenz ergibt auch den tatsächlichen Gehalt an Schwefelsäure im Elektrolyt.

Beispiel 40: Es ist der spezifische Widerstand einer Schwefelsäurelösung, die 125 g/l an H_2SO_4 enthält, bei einer Temperatur von 42,7° C zu bestimmen.

Lösung: Wir finden zuerst den prozentualen Widerstand der Säure mit einer Konzentration von 125 g/l unter der Benutzung der Tafel 9:

$$p_1 = 111,74 + 5 \cdot 0,742 = 115,45 \%$$

Nach Tafel 7 finden wir den prozentualen Widerstand der Säure mit einer Konzentration von 125 g/l bei 42,7° C. Zu diesem Zweck entnehmen wir aus der Tafel die mittleren Werte für die Lösungen, die 100 und 150 g/l H_2SO_4 enthalten, bei 40 und 45° C:

$$\text{bei } 40^\circ \text{ C} \quad p = \frac{111,2 + 112,3}{2} = 111,75 \%$$

$$\text{bei } 45^\circ \text{ C} \quad p = \frac{107,2 + 107,5}{2} = 107,35 \%$$

Der prozentuale Widerstand der Säure bei 42,7° C beträgt dann:

$$p_2 = 107,35 + \frac{(111,75 - 107,35) \cdot 2,7}{5} \\ = 107,35 + 2,37 = 109,72 \%$$

7. Bestimmung des Widerstandes der Elektrolyten nach der Methode Skowronski 47

Aus der Formel (31) erhalten wir:

$$\begin{aligned} \rho &= R \frac{p_1 \cdot p_2}{100 \cdot 100} = 1,364 \frac{115,45 \cdot 109,72}{100 \cdot 100} \\ &= 1,364 \cdot 126,7 = 1,728 \Omega/\text{cm}^3. \end{aligned}$$

Beispiel 41: Es ist der spezifische Widerstand des Elektrolyten mit folgender Zusammensetzung (g/l) zu bestimmen: gesamter Säuregehalt 163,48; Kupfer 40,99; Nickel 21,49; Eisen 3,00; Arsen 13,72. Die Temperatur des Elektrolyten beträgt 55° C. Der experimentell bestimmte spezifische Widerstand dieses Elektrolyten beträgt 2,034 Ω/cm^3 .

Lösung: Wir bestimmen den Gehalt an Schwefelsäure im Elektrolyt: $163,48 - \frac{2}{3} \cdot 13,72 = 163,48 - 9,15 = 154,33 \text{ g/l}$.

Der prozentuale Widerstand der Schwefelsäure beträgt:

$$p_1 = 100 - 4,33 \cdot 0,495 = 100 - 2,14 = 97,86\%$$

Der prozentuale Widerstand des Kupfers beträgt:

$$100 + 0,657 \cdot 40,99 = 100 + 26,93 = 126,93\%$$

Der prozentuale Widerstand des Nickels beträgt:

$$100 + 0,766 \cdot 21,49 = 100 + 16,45 = 116,45\%$$

Der prozentuale Widerstand des Eisens beträgt:

$$100 + 0,818 \cdot 3 = 100 + 2,46 = 102,46\%$$

Der prozentuale Widerstand des Arsens beträgt:

$$100 + 0,0725 \cdot 13,72 = 100 + 1,00 = 101,0\%$$

Dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} \rho &= R \frac{97,86 \cdot 126,93 \cdot 116,45 \cdot 102,46 \cdot 101}{100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100} \\ &= 1,364 \cdot 1,497 = 2,04 \Omega/\text{cm}^3. \end{aligned}$$

Elektrolyse von Zink

Die Zusammensetzung der Lösungen im Bad für die Elektrolyse von Zink schwankt in sehr großem Bereich, wodurch sie sich von den Lösungen für die Elektroraffinierung von Kupfer unterscheidet, bei denen die analytische Methode von *Skowronski* anwendbar ist. Die Formeln für die Bestimmung des Widerstandes des Zinkelektrolyten sind sehr kompliziert, deswegen geben wir den spezifischen Widerstand des Elektrolyten (bei 25 und 40° C) in Form von zwei Tafeln (Tafel 10 und 11) in Abhängigkeit von der Konzentration der Säure und des Zinks an. Die Zahlenangaben sind als Ergebnis der Auswertung der experimentellen Angaben von *Tartar* und *Keiß* sowie von Prof. *Baimakow* und *Kosunow* ermittelt worden.

Tafel 10
Spezifischer Widerstand der sauren Lösungen des Zinksulfats bei 25° C in Ω/cm^3

Konzentration der Schwefelsäure g/l	Zinkgehalt in der Lösung, g/l				
	30	40	60	80	100
50	5,43	5,79	6,10	6,38	6,70
60	4,68	5,00	5,33	5,66	6,00
70	4,12	4,42	4,73	5,12	5,45
80	3,65	3,97	4,26	4,65	5,00
90	3,29	3,59	3,89	4,27	4,64
100	3,00	3,28	3,56	3,95	4,33
110	2,74	3,02	3,30	3,70	4,06
120	2,56	2,80	3,08	3,42	3,82
130	2,42	2,64	2,90	3,23	3,62
140	2,31	2,51	2,74	3,01	3,45
150	2,21	2,40	2,63	2,92	3,29
160	2,13	2,31	2,52	2,80	3,15
170	2,05	2,22	2,43	2,69	3,03
180	1,98	2,15	2,35	2,59	2,91
190	1,92	2,08	2,27	2,51	2,80
200	1,86	2,03	2,21	2,44	2,70
210	1,83	1,97	2,16	2,37	2,63
220	1,79	1,92	2,11	2,31	2,57
230	1,76	1,88	2,08	2,27	2,52

Tafel 11
Spezifischer Widerstand der sauren Lösungen des Zinksulfats bei 40° C in Ω/cm^3

Konzentration der Schwefelsäure g/l	Zinkgehalt in der Lösung, g/l				
	30	40	60	80	100
50	4,96	5,15	5,36	5,57	5,71
60	4,17	4,41	4,69	4,99	5,25
70	3,63	3,88	4,16	4,49	4,78
80	3,22	3,47	3,74	4,07	4,38
90	2,92	3,15	3,41	3,75	4,04
100	2,65	2,88	3,14	3,47	3,73
110	2,43	2,65	2,92	3,23	3,49
120	2,24	2,44	2,70	3,00	3,25
130	2,09	2,28	2,53	2,82	3,07
140	1,97	2,16	2,38	2,65	2,90
150	1,87	2,05	2,25	2,50	2,76
160	1,79	1,96	2,16	2,39	2,64
170	1,72	1,87	2,06	2,28	2,52
180	1,66	1,81	1,99	2,20	2,42
190	1,61	1,74	1,92	2,12	2,33
200	1,56	1,69	1,85	2,04	2,25
210	1,52	1,65	1,79	1,97	2,18
220	1,48	1,60	1,74	1,92	2,12
230	1,42	1,55	1,70	1,87	2,05

7. Bestimmung des Widerstandes der Elektrolyten nach der Methode Skowronski 49

Beispiel 42: Es ist der spezifische Widerstand des Elektrolyten, der 54 g/l Zn und 104 g/l H₂SO₄ enthält, bei einer Temperatur von 40° C zu bestimmen.

Lösung: Die benötigte Zahlenangabe finden wir durch Interpolierung: Die Lösung, die 40 g/l Zn und 100 g/l H₂SO₄ enthält, hat einen spezifischen Widerstand von 2,88 Ω und die Lösung mit 60 g/l Zn und 100 g/l H₂SO₄ einen solchen von 3,14 Ω. Für je 20 g/l Zn erhöht sich der spezifische Widerstand um 3,14 — 2,88 = 0,26 Ω und für je 14 g/l Zn (54 bis 40):

$$X = \frac{0,26 \cdot 14}{20} = 0,18 \Omega.$$

Der spezifische Widerstand der Lösung mit 54 g/l Zn und 100 g/l H₂SO₄ beträgt:

$$\rho = 2,88 + 0,18 = 3,06 \Omega.$$

Analog finden wir den Widerstand der Lösung mit 54 g/l Zn und 110 g/l H₂SO₄:

$$40 \text{ g/l Zn und } 110 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4 \quad \rho = 2,65 \Omega$$

$$60 \text{ g/l Zn und } 110 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4 \quad \rho = 2,92 \Omega$$

Auf je 20 g/l Zn erhöht sich der spezifische Widerstand um 0,27 Ω und auf je 14 g/l Zn:

$$X = \frac{0,27 \cdot 0,14}{0,20} = 0,19 \Omega.$$

Der spezifische Widerstand der Lösung mit 54 g/l Zn und 110 g/l H₂SO₄ beträgt:

$$\rho = 2,65 + 0,19 = 2,84 \Omega.$$

Jetzt interpolieren wir nach dem Säuregehalt:

$$54 \text{ g/l Zn und } 100 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4 \quad \rho = 0,306 \Omega$$

$$54 \text{ g/l Zn und } 110 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4 \quad \rho = 0,284 \Omega$$

$$\text{auf } 10 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4 \quad \Delta \rho = 0,22 \Omega$$

$$\text{auf } 4 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4 \quad X$$

$$X = \frac{0,22 \cdot 4}{10} = 0,09 \Omega.$$

Somit beträgt der spezifische Widerstand der Lösung mit 54 g/l Zn und 104 g/l H₂SO₄:

$$\rho = 3,06 - 0,09 = 2,97 \Omega/\text{cm}^3$$

oder

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{2,97} = 0,337 \text{ Siemens.}$$

Beispiel 43: Es ist der spezifische Widerstand eines Elektrolyten mit 55 g/l Zn und 110 g/l H₂SO₄ bei einer Temperatur von 35° C zu bestimmen.

Lösung: Wie auch im vorhergehenden Beispiel finden wir zuerst den spezifischen Widerstand des Elektrolyten mit 55 g/l Zn und 110 g/l H₂SO₄ bei 25° C:

$$40 \text{ g/l Zn und } 110 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4 \quad \rho = 3,02 \Omega$$

$$60 \text{ g/l Zn und } 110 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4 \quad \rho = 3,30 \Omega$$

$$\text{auf } 20 \text{ g/l Zn} \quad \Delta\rho = 0,28$$

$$\text{auf } 15 \text{ g/l Zn} \quad X:$$

$$X = \frac{0,28 \cdot 15}{20} = 0,21 \Omega.$$

Der Widerstand des Elektrolyten bei 25° C beträgt:

$$\rho = 3,02 + 0,21 = 3,23 \Omega.$$

Analog finden wir auch den Widerstand bei 40° C:

$$40 \text{ g/l Zn und } 110 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4 \quad \rho = 2,65$$

$$60 \text{ g/l Zn und } 110 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4 \quad \rho = 2,95$$

$$\text{auf } 20 \text{ g/l Zn} \quad \Delta\rho = 0,30$$

$$\text{auf } 15 \text{ g/l Zn} \quad X:$$

$$X = \frac{0,30 \cdot 15}{20} = 0,23 \Omega.$$

Der Widerstand des Elektrolyten beträgt also bei 40° C:

$$\rho = 2,65 + 0,23 = 2,88 \Omega.$$

Durch Interpolation aus den beiden ermittelten Zahlen (2,88 und 3,23 Ω) bestimmen wir den Widerstand bei 35° C:

$$\text{bei } 40^\circ\text{C} \quad \rho = 2,88 \Omega$$

$$\text{bei } 25^\circ\text{C} \quad \rho = 3,23 \Omega$$

$$\text{auf } 15^\circ\text{C} \quad \Delta\rho = 0,35 \Omega$$

$$\text{auf } 5^\circ\text{C} (40 - 35) \quad X:$$

$$X = \frac{0,35 \cdot 5}{15} = 0,12 \Omega.$$

Folglich beträgt der spezifische Widerstand des Elektrolyten mit einem Gehalt von 55 g/l Zn und 110 g/l H₂SO₄ bei einer Temperatur von 35° C:

$$\rho = 2,88 + 0,12 = 3,00 \Omega/\text{cm}^3,$$

und die spezifische Leitfähigkeit ist:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{3,00} = 0,333 \text{ S.}$$

III. Theoretische Grundlagen des Elektrolyseprozesses

8. Normales Potential

Auf Grund der Formel von *Nernst* erhält ein in die Lösung seines Salzes getauchtes Metall eine Ladung von einer bestimmten Größe und mit einem bestimmten Vorzeichen, d. h., an der Grenze Metall — Lösung seines Salzes entsteht ein Potentialsprung:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \quad (33)$$

wo P der elektrolytische Lösungsdruck des Metalls,
 p der osmotische Druck der Metallionen in der Lösung,
 R die Gaskonstante,
 T die absolute Temperatur,
 n die Wertigkeit des Metalls,
 F das elektrochemische Äquivalent (ein Faraday = 96 500 Coulomb)
 ist.

Wenn P größer ist als p , sendet das Metall die Ionen in die Lösung und wird dabei selber negativ aufgeladen. Wenn P kleiner ist als p , so werden die Ionen aus der Lösung auf dem Metall niedergeschlagen und laden es positiv auf.

Der physikalische Sinn der Größe P ist unklar, und in den modernen Lehrbüchern der physikalischen Chemie wird für den Potentialsprung an der Grenze Metall — Lösung seines Salzes ein anderer Ausdruck angeführt:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln k - \frac{RT}{nF} \ln [Me^{n(+)}]. \quad (34)$$

In dieser Formel bedeuten R , T , n und F die gleichen Größen wie oben. $(Me^{n(+)})$ bedeutet die Aktivität (Konzentration) der Metallionen in der Lösung [sie wird auch mit aMe bezeichnet], und $k = [Me^{n(+)})$ ist die Aktivität (oder die Konzentration) der Metallionen, bei welcher an der Grenze Metall — Lösung der Potentialsprung nicht eintritt, d. h., die Ionen in der Lösung und auf der Oberfläche des Metalls befinden sich im Gleichgewicht.

Die Größe $\frac{RT}{nF} \ln k$ ist bei $T = \text{const}$ eine konstante Größe, die mit E_0 bezeichnet wird. Dann erhält die Formel (34) folgendes Aussehen:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln [Me^{n(+)}] = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n(+)}}. \quad (35)$$

E_0 trägt die Bezeichnung eines Normalpotentials, und das zweite Glied der Gleichung gibt ein Korrekturglied für die Konzentration der Metallionen in der Lösung.

Gewöhnlich werden die Normalpotentiale der Metalle in der Lösung ihrer Salze mit einer Konzentration von 1 g Ion in 1 l gemessen. Bei genaueren Messungen bezieht sich das Normalpotential auf eine Lösung, in der die Aktivität der Metallionen gleich 1 ist, d. h., das zweite Glied der Gleichung (35) wird Null, und das beobachtete Potential E ist dem Normalpotential E_0 gleich.

Die Aktivität der Metallionen in der Lösung erhält man durch Multiplikation der stöchiometrischen Konzentration des Ions mit dem Koeffizienten der Aktivität dieses Ions in der Lösung der gegebenen Konzentration.

Bei den Salzen ist der Koeffizient der Aktivität gewöhnlich kleiner als eins, und die Aktivität der Metallionen in der Lösung ist kleiner als ihre stöchiometrische Konzentration. In Tafel 12 sind die Werte der Normalpotentiale bei 25° C angeführt.

Es muß bemerkt werden, daß das Normalpotential eine relative Größe ist, weil es in bezug auf die Wasserstoffelektrode, deren Normalpotential mit Null angenommen wird, gemessen wurde und weil zum Potentialsprung an der Grenze Metall — Lösung noch ein unbekannter Potentialsprung an der Grenze Metall — Metall, und zwar an der Kontaktstelle des Metalls der Elektrode und der Kupferleiter mit den Geräten, zugeschlagen wurde. Die Vorzeichen der Potentiale sind ebenfalls nur bedingt. Nach *Luther* ist diejenige Elektrode positiv, die sich bei einer Verbindung mit der Wasserstoffelektrode positiv auflädt, aber nach *Lewis* ist das Potential der Elektrode positiv, bei dem die Reaktion an der Elektrode ohne Stromzufuhr von außen verläuft, d. h. die Elektrode in Lösung geht. Die Bezeichnungen nach *Lewis* erlangen eine immer größere Verbreitung und sind auch in das vorliegende Lehrbuch eingeführt, da sie thermodynamisch besser begründet sind.

Als das Nullpotential ist das Potential der Ausscheidung von Wasserstoff am Platinschwamm aus einer Schwefelsäurelösung mit einer Aktivität der Wasserstoffionen gleich 1 (ca 2-normal) bei einem Wasserstoffdruck von 1 at angenommen. Die elektrochemischen Prozesse sind mit einer Umwandlung der elektrischen Energie in chemische und auch umgekehrt mit der Umwandlung der chemischen Energie in die elektrische verbunden.

Die Energiemenge, die für 1 g Äquivalent des Stoffes bei der einen oder anderen Umwandlung aufgewendet oder erzeugt wird, ist dem Produkt von einem Farad, d. h. der Elektrizitätsmenge, mit dem Normalpotential der Umwandlung (Spannung) gleich oder, in allgemeiner Form:

$$\frac{A}{n} = FE_0 = 96\,500 \cdot 0,2387^*) \cdot E_0 = 23\,060 E_0, \quad (36)$$

$$A = 23\,060 nE_0,$$

wo n die Wertigkeit des Metalls,
 A die maximale Arbeit der Reaktion
ist.

*) 1 Joule (Volt-Coulomb) = 0,2387 cal.

8. Normales Potential

53

Diese Formel gibt den Zusammenhang der maximalen Arbeit der Umwandlung (bei einem umkehrbaren Prozeß) in Kalorien mit dem Normalpotential.

Tafel 12
Normalpotentiale bei 25 °. (Spannungsreihe)

Elektrode	Elektrodenprozeß	Normal-Potential V
Li Li ⁺	Li → Li ⁺ + e*	+ 2,959
Rb Rb ⁺	Rb → Rb ⁺ + e	+ 2,926
K K ⁺	K → K ⁺ + e	+ 2,9284
Sr Sr ⁺⁺	Sr → Sr ⁺⁺ + 2e	+ 2,92
Ba Ba ⁺⁺	Ba → Ba ⁺⁺ + 2e	+ 2,90
Ca Ca ⁺⁺	Ca → Ca ⁺⁺ + 2e	+ 2,76
Na Na ⁺	Na → Na ⁺ + e	+ 2,7185
Mg Mg ⁺⁺	Mg → Mg ⁺⁺ + 2e	+ 1,55
Al Al ⁺⁺⁺	Al → Al ⁺⁺⁺ + 3e	+ 1,33
Mn Mn ⁺⁺	Mn → Mn ⁺⁺ + 2e	+ 1,10
Pt(H ₂) OH ⁻	1/2 H ₂ + OH ⁻ → H ₂ O + e	+ 0,828
Zn Zn ⁺⁺	Zn → Zn ⁺⁺ + 2e	+ 0,762
Fe Fe ⁺⁺	Fe → Fe ⁺⁺ + 2e	+ 0,441
Cd Cd ⁺⁺	Cd → Cd ⁺⁺ + 2e	+ 0,401
Tl Tl ⁺	Tl → Tl ⁺ + e	+ 0,33
Co Co ⁺⁺	Co → Co ⁺⁺ + 2e	+ 0,29
Ni Ni ⁺⁺	Ni → Ni ⁺⁺ + 2e	+ 0,231
Sn Sn ⁺⁺	Sn → Sn ⁺⁺ + 2e	+ 0,136
Pb Pb ⁺⁺	Pb → Pb ⁺⁺ + 2e	+ 0,122
Pt(H ₂) H ⁺	1/2 H ₂ → H ⁺ + e	0,0000
Cu Cu ⁺⁺	Cu → Cu ⁺⁺ + 2e	- 0,344
Cu Cu ⁺	Cu → Cu ⁺ + e	- 0,51
I- I ₂	2I- → I ₂ + 2e	- 0,535
Hg Hg ⁺	Hg → Hg ⁺ + e	- 0,799
Ag Ag ⁺	Ag → Ag ⁺ + e	- 0,798
Hg- Hg ⁺⁺	Hg → Hg ⁺⁺ + 2e	- 0,86
Br- Br ₂	2Br- → Br ₂ + 2e	- 1,066
Cl- Cl ₂	2Cl- → Cl ₂ + 2e	- 1,359
Au Au ⁺	Au → Au ⁺ + e	- 1,5
F- F ₂	2F- → F ₂ + 2e	- 2,8
Pt(OH-) O ₂	OH- → H ₂ O + 1/2 O ₂	- 0,398

* Elektron

Wenn wir die maximale Arbeit in Joule ausdrücken wollen und nicht in Kalorien, so besitzt diese Formel nur einen anderen Koeffizienten:

$$A = 96500 nE_0. \quad (37)$$

Die Metalle, die in der Spannungsreihe höher stehen (weniger edle Metalle), sind befähigt, die Metalle, die tiefer stehen (edlere Metalle), aus der Lösung zu verdrängen (zementieren). Für die aktive Verdrängung ist ein Zwischenraum zwischen den reagierenden Metallen von drei oder vier Gliedern der Reihe notwendig.

Die Formeln (36) und (37) geben den Zusammenhang zwischen der maximalen Arbeit der Reaktion und dem Normalpotential an. Da die maximale Arbeit dem Verlust an freier Energie oder des thermodynamischen Potentials gleich ist ($A = -\Delta Z$), bezeichnet man die Größe A mit umgekehrtem Vorzeichen als die molare freie Energie eines Ions. Zum Beispiel ist, wenn Zink in Form von Ionen in die Lösung übergeht ($Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$), $A = 23060 nE_0 = 23060 \cdot 2 \cdot (+0,762) = +35140$ cal, d. h., es wird Energie abgegeben. Da aber die maximale Arbeit der Abnahme des thermodynamischen Potentials gleich ist:

$$A = -\Delta Z = Z_1 - Z_2,$$

beträgt die molare freie Energie der Zinkionen:

$$\Delta Z = -A = -35140 \text{ cal.}$$

Das gleiche Ergebnis erhalten wir aus der Gleichung $A = Z_1 - Z_2$, wo Z_1 das thermodynamische Potential des festen Zinks, das gleich Null ist, darstellt (die freien Energien der festen Elemente im genormten Zustand sind bei $25^\circ C$ gleich Null), und Z_2 ist das thermodynamische Potential oder die freie Energie der Zinkionen:

$$\begin{aligned} A &= Z_1 - Z_2 = 0 - Z_2 = +35140 \text{ cal,} \\ Z_2 &= -35140 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Bei der Benutzung der Tafeln der freien Energien, der maximalen Arbeiten und der Normalpotentiale kann man leicht die freien Energien in maximale Arbeiten und in Normalpotentiale überführen, wobei die Änderung des Vorzeichens nicht vergessen werden darf.

An den Elektroden können nicht nur solche Prozesse stattfinden, die mit dem Abscheiden des Stoffes an der Elektrode in einer elektroneutralen Form oder mit einem Übergang des Werkstoffes von der Oberfläche der Elektrode in die Lösung in Form von Ionen verbunden sind, sondern auch andere Prozesse, die nur mit der Änderung der Wertigkeit der Ionen, die sich an den Elektroden befinden (Oxydation oder Reduktion), verbunden sind.

Selbstverständlich stellen auch das Ausscheiden des Elements an der Elektrode oder das Auflösen der Elektrode ebenfalls Vorgänge der Reduktion und der Oxydation dar, aber unter der Bezeichnung Oxydations- und Reduktions-

8. Normales Potential

55

vorgänge versteht man gewöhnlich eine viel engere Gruppe von Prozessen, wenn die Elektrode selbst an der Reaktion nicht beteiligt ist, sondern nur die Rolle eines Überträgers der Elektronen spielt und an der Elektrode ein Gemisch des Oxydations- und des Reduktionsmittels vorhanden ist. In Tafel 13 sind die Werte einiger normaler Oxydationspotentiale bei 25° C angeführt, mit denen wir auf die gleiche Art und nach den gleichen Formeln operieren können, wie auch mit den in Tafel 12 angeführten Potentialen.

Tafel 13
Normale Oxydationspotentiale

Elektrode	Elektrodenprozeß	Normales Potential V	Temp. des Proz. °C
$\text{Co}^{+++}, \text{Co}^{++} \mid \text{Pt}$	$\text{Co}^{+++} + \epsilon \rightarrow \text{Co}^{++}$	+1,817	25
$15\text{NH}_2\text{SO}_4, \text{Mn}^{++++}, \text{Mn}^{+++} \mid \text{Pt}$	$\text{Mn}^{++++} + \epsilon \rightarrow \text{Mn}^{+++}$	+1,642	12
$15\text{NH}_2\text{SO}_4, \text{Mn}^{++++}, \text{Mn}^{++} \mid \text{Pt}$	$\frac{1}{2}\text{Mn}^{++++} + \epsilon \rightarrow \frac{1}{2}\text{Mn}^{++}$	+1,577	12
$15\text{NH}_2\text{SO}_4, \text{Mn}^{+++}, \text{Mn}^{++} \mid \text{Pt}$	$\text{Mn}^{+++} + \epsilon \rightarrow \text{Mn}^{++}$	+1,511	12
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Cl}^{++++}, \text{Cl}^{+++} \mid \text{Pt}$	$\text{Cl}^{++++} + 2\epsilon \rightarrow \text{Cl}^{+++}$	+1,431	17
$\text{Ti}^{+++}, \text{Ti}^+ \mid \text{Pt}$	$\text{Ti}^{+++} + 2\epsilon \rightarrow \text{Ti}^+$	+1,211	18
$\text{Hg}^{++}, \text{Hg}_2^{++} \mid \text{Pt}$	$\text{Hg}^{++} + \epsilon \rightarrow \frac{1}{2}\text{Hg}_2^{++}$	+0,901	25
$\text{Fe}^{+++}, \text{Fe}^{++} \mid \text{Pt}$	$\text{Fe}^{+++} + \epsilon \rightarrow \text{Fe}^{++}$	+0,748	25
$\text{HCl}, \text{Sn}^{++++}, \text{Sn}^{++} \mid \text{Pt}$	$\text{Sn}^{++++} + 2\epsilon \rightarrow \text{Sn}^{++}$	+0,013	25
$\text{Ti}^{++++}, \text{Ti}^{+++} \mid \text{Pt}$	$\text{Ti}^{++++} + \epsilon \rightarrow \text{Ti}^{+++}$	+0,004	25
$1\text{NH}_2\text{SO}_4, \text{V}^{++++}, \text{V}^{++} \mid \text{Pt}$	$\text{V}^{++++} + \epsilon \rightarrow \text{V}^{++}$	-0,204	18
$\text{Cr}^{++++}, \text{Cr}^{++} \mid \text{Pt}$	$\text{Cr}^{++++} + \epsilon \rightarrow \text{Cr}^{++}$	-0,400	25

Die Oxydations- und Reduktionsvorgänge üben einen großen Einfluß auf den Vorgang der Elektrolyse aus. Sehr oft erscheinen sie als die Ursachen des erhöhten Energieverbrauches bei der Elektrolyse. Als ein Beispiel eines negativen Einflusses der Oxydations- und Reduktionsvorgänge auf die Elektrolyse kann man das Verhalten des Eisens im Bad für die Kupferelektrolyse betrachten. Die Spannung in jedem Bad beträgt gewöhnlich 1,8 bis 2,2 V, d. h., die Spannung ist größer als das Oxydationspotential Fe^{+++} . Das im Bad vorhandene zweiwertige Eisen wird an der Anode in dreiwertiges Eisen oxydiert. Die oxydierten Ionen erreichen die Kathode, wo sie den Niederschlag des Kupfers lösen und dabei selbst wieder bis zum zweiwertigen Zustand reduziert werden. Somit ergibt sich eine Wirkung, als ob die Eisenionen die elektrische Energie von der Anode auf die Kathode übertragen, wobei diese Energie, die von den Eisenionen übertragen wird, überhaupt keinen Nutzeffekt (Kupferabscheidung) erzeugt.

9. Elektrolytische Polarisierung

Wenn wir durch den Elektrolyten einen Strom bei $E = 1$ V schicken, können wir feststellen, daß mit der Zeit die Stromstärke des durch das Bad fließenden Stromes abfällt und praktisch verschwindet. Als die Hauptursache dieser Erscheinung ist der Abfall der elektromotorischen Kraft infolge der Entstehung einer neuen elektromotorischen Kraft, die in entgegengesetzter Richtung wirkt, anzusehen, wobei die wirkende elektromotorische Gegenkraft als die elektromotorische Kraft der Polarisierung bezeichnet wird. Am wenigsten werden die umkehrbaren Elektroden polarisiert, d. h. die Metalle, die in die Lösung ihrer Salze getaucht sind. Trotzdem wird auch in diesem Falle eine sogenannte Konzentrationspolarisierung infolge der Verringerung der Konzentration der Metalle an der Kathode und infolge der Vergrößerung dieser Konzentration an der Anode beobachtet. An den Elektroden bildet sich ein Konzentrationsstromkreis mit einer bestimmten elektromotorischen Kraft, die vom Verhältnis dieser Konzentrationen abhängt.

Wenn dagegen bei der Elektrolyse Gase ausgeschieden werden, bildet sich eine ziemlich bedeutende chemische Polarisierung —, es erscheint eine Gas-elektrode; die elektromotorische Kraft der Polarisierung ist dabei ebenfalls in entgegengesetzter Richtung der wirkenden Kraft gerichtet und ruft eine Erhöhung des Energieverbrauches bei der Elektrolyse hervor.

Die Konzentrationspolarisierung wird verringert, wird aber nicht vollständig durch das energische Vermischen und durch die Temperaturerhöhung des Elektrolyten vernichtet, da diese Vermischung und die Temperaturerhöhung die Diffusion fördern (eine volle Vernichtung der Konzentrationspolarisierung ist infolge des Auftretens einer doppelten Diffusionsschicht an der Grenze Metall — Lösung unmöglich). In den Tafeln 14, 15 und 16 ist der Einfluß der Temperatur, der Stromdichte und des Kupfergehalts im Elektrolyt auf die Polarisierung angegeben.

Tafel 14

Einfluß der Temperatur auf die Polarisierung bei einer Stromdichte von 190 A/m²

Temperatur °C	Polarisierung V	Zusammensetzung des Elektrolyten g/l
25	0,110	42 Cu
30	0,090	14,8 Ni
35	0,070	0,5 Fe
40	0,045	3,8 As
50	0,025	185,5 H ₂ SO ₄
60	0,018	

Tafel 15

**Einfluß der Stromdichte auf die Polarisation
(der Elektrolyt enthält 32 g/l Cu und 100 g/l H₂SO₄)**

Stromdichte A/m ²	Potential, V		
	Kathode	Anode	Differenz
Temperatur 18° C			
0	+ 0,303	+ 0,303	0
60	+ 0,265	+ 0,325	0,060
100	+ 0,250	+ 0,331	0,081
150	+ 0,232	+ 0,335	0,103
Temperatur 50° C			
0	+ 0,335	+ 0,335	0
60	+ 0,307	+ 0,340	0,033
100	+ 0,300	+ 0,343	0,043
150	+ 0,295	+ 0,345	0,050

Tafel 16

**Einfluß des Kupfergehalts in der Lösung auf die Polarisation
bei einer Stromdichte von 190 A/m² und bei einer Temperatur von 57° C**

Kupfergehalt g/l	Polarisation V	Zusammen- setzung des Elektrolyts, g/l
10	0,191	14,8 Ni
20	0,045	0,5 Fe
30	0,025	3,8 As
40	0,020	185,5 H ₂ SO ₄

Die Angaben in den Tafeln 14 bis 16 illustrieren die Polarisation beim Elektroaffinieren von Kupfer, wo bei einer niedrigen Spannung je Bad (in der Größenordnung von 0,3 V) die elektromotorische Kraft der Polarisation als eine merkbare Größe in der elektrischen Bilanz des Bades erscheint.

Die chemische Polarisierung kann man vernichten durch Zusatz von Verbindungen, die sehr schnell mit den die Polarisierung hervorrufenden Stoffen in Reaktion treten.

Als sehr geistreiche Verfahren zur Depolarisierung und folglich auch zur Verringerung des Energieverbrauches erscheinen die in der heutigen Zeit nicht mehr angewandten veralteten Prozesse von *Siemens-Halske*, *Höpfner*, *Bodi* und *Kogen*. Das Wesen dieser Prozesse besteht darin, daß die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus einer Sulfat- oder aus der Chloridlösung (Sulfatlösung: *Siemens-Halske*; Chloridlösung: *Höpfner*, *Kogen*) in Gegenwart von Eisensalzen erfolgt. Zur Vermeidung eines schädlichen Einflusses der Übertragung der elektrischen Energie durch die Eisenionen zwischen der Kathode und der Anode ist aber eine Blende eingebaut, die die Ionen des dreiwertigen Eisens hindert, die Kathode wieder zu erreichen und folglich auch die Ausnutzung des Stromes zu verringern. Der Elektrolyt fließt um die Kathode, dabei wird aus ihm Kupfer ausgeschieden, dagegen bleibt das Eisen in der dreiwertigen Form, in der es sich im Elektrolyt befand. Aus der Umgebung der Kathode fließt der Elektrolyt in die Umgebung der Anode. Hier wirkt das dreiwertige Eisen als ein Depolarisator und verwandelt sich in dreiwertiges Eisen, wobei das Potential an der Anode dadurch stark gesenkt wird. Der Elektrolyt aus dem Anodenraum wird für das Auslaugen des Erzes benutzt. Dabei lösen die Salze des dreiwertigen Eisens sehr aktiv den Chalkosin, der im Erz enthalten ist, und verwandeln sich selbst in Salze des dreiwertigen Eisens, die man wieder in die Umgebung der Kathode und später in die Umgebung der Anode des Elektrolytbades leiten kann.

Die Schwierigkeit des Ausglühens des Erzes bis zur benötigten Zusammensetzung, die konstruktiven Schwierigkeiten beim Projektieren der Bäder und die Schwierigkeit einer harmonischen Zusammenwirkung des Auslaugens und der Elektrolyse hatten die Entwicklung dieser Prozesse gehemmt. In dem Werk „*Inspiration*“ wird z. B. im Elektrolyt absichtlich eine gewisse Eisenmenge behalten, da sie, wenn sie auch die Stromausnutzung verringert (im Bad gibt es keine Blenden, die die Anode von der Kathode trennen), doch als ein Depolarisator an der Anode wirkt, in der Hauptsache deswegen, weil die Salze des Eisenoxyds die Ausbeute an Kupfer aus dem Erz beim Auslaugen auf Rechnung der gelösten Kupfersulfide stark erhöhen.

Beispiel 44: Unter Benutzung der Tafel der Normalpotentiale soll bestimmt werden, durch welches Metall man aus dem Elektrolyten bei seiner Reinigung das Kadmium und durch welches Metall man das Kupfer unter Berücksichtigung der praktisch möglichen Verwirklichung des Prozesses verdrängen kann; außerdem soll die elektromotorische Kraft der dabei auftretenden Reaktionen bestimmt werden.

Lösung: Das Kadmium kann aus der Lösung durch Zink verdrängt werden und selbstverständlich auch durch Metalle, die in der Spannungsreihe höher als Zink liegen: Mangan, Aluminium, Magnesium, Natrium, Kalzium usw. Von

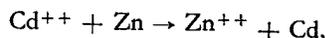
9. Elektrolytische Polarisation

59

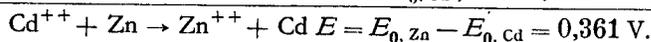
allen diesen Metallen ist Zink am geeignetsten, weil es bei der nachfolgenden Elektrolyse ausgezogen werden kann. Die in der Spannungsreihe höher stehenden Metalle sind weniger geeignet, weil sie erstens den Elektrolyten verunreinigen und zweitens fähig sind, das Zink zu verdrängen.

Zwischen dem Zink und Kadmium befindet sich nur das Eisen, aber der Potentialunterschied zwischen Kadmium und Eisen ($0,441 - 0,401 = 0,04$ V) ist so klein, daß die Reaktion nur langsam und unvollständig verlaufen wird. Daraus folgt, daß Zink das geeignetste Metall für die Reinigung des Elektrolyten vom Kadmium ist.

In der Lösung erfolgt folgende Reaktion:



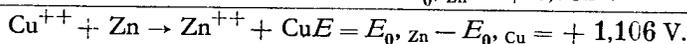
die aus zwei Prozessen besteht:



Das Kupfer kann durch Blei ausgeschieden werden (diese Reaktion wird in der analytischen Chemie angewandt) und auch durch Zinn, Nickel, Kobalt, Kadmium, Eisen und wiederum durch Zink.

Beim Ausscheiden des Kupfers aus erzhaltigen Lösungen benutzt man gewöhnlich das Eisen und bei der Reinigung der zinkhaltigen Elektrolyten das Zink, um den Elektrolyten nicht durch Fremdmetalle, die der Elektrolyse schädlich sind, zu verunreinigen.

Bei der Reinigung mit Zink verläuft die Reaktion wie folgt:



Die Ergebnisse der Berechnungen zeugen davon, daß aus der Lösung in erster Linie das Kupfer beseitigt wird und erst danach das Kadmium; das Vorzeichen + beim Potential der Reaktion zeugt davon, daß die Reaktion ohne Energieaufwand von selbst verläuft.

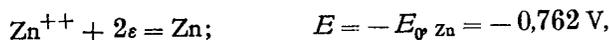
Beispiel 45: Unter Benutzung der Tafel der normalen Potentiale soll die molare freie Energie des Ions eines zweiwertigen Kupfers bestimmt werden.

$$\begin{aligned} \text{Lösung: } A &= nFE_{\text{O}, \text{Cu}} = 2 \cdot 23060 (-0,344) = -15865 \text{ cal;} \\ \Delta Z &= -A = -(-15,865) = +15865 \text{ cal.} \end{aligned}$$

7) Das Vorzeichen „-“ bei $E_{\text{O}, \text{Cd}}$ ist deswegen eingesetzt, weil der Elektrodenprozeß in umgekehrter Richtung als der in Tafel 12 angegebene verläuft.

Beispiel 46: Unter Benutzung der Tafel der Normalpotentiale soll die maximale Arbeit, die man beim Niederschlagen von Zink auf der Kathode (bei Reversibilität des Prozesses) aufwenden muß, bestimmt werden.

Lösung: An der Kathode verläuft folgende Reaktion:



und die maximale Arbeit ist:

$A = nFE = 2 \cdot 23060 (-0,762) = 35\,140 \text{ cal}$, d. h., es müssen 35 140 cal für 1 Mol des niedergeschlagenen Zinks aufgewendet werden.

Beispiel 47: Es soll das Potential einer Kupferelektrode, die in einen Elektrolyten mit 30 g/l Cu und mit 165 g/l H_2SO_4 bei einer Temperatur von 25°C eingetaucht ist, bestimmt werden.

Der Koeffizient der Aktivität der Kupferionen für die Lösung der gegebenen Konzentration beträgt 0,0576.

Lösung: Zunächst bestimmen wir die Aktivität der Kupferionen in unserem Elektrolyt, indem wir die Konzentration aus g/l in g-Mol/l überführen und sie mit dem Koeffizienten der Aktivität multiplizieren:

$$a = \gamma c = 0,0576 \frac{30}{63,57} = 0,0576 \cdot 0,472 = 0,0272 \text{ g-Mol/l.}$$

Jetzt bestimmen wir das Potential der Elektrode nach der Formel (35):

$$\begin{aligned} E &= E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cu}} = -0,344 - \frac{8,316 \cdot 298 \cdot 2,303^8)}{2 \cdot 96500} \lg 0,0272 \\ &= -0,344 - 0,02957 \lg 0,0272 = -0,344 - 0,02957 (2,435) \\ &= -0,344 - 0,02957 (-1,565) = -0,344 + 0,0463 \approx -0,298 \text{ V} \end{aligned}$$

d. h., im gegebenen Elektrolyt ist das Kupfer unedler als in einer Lösung der Aktivität 1.

Beispiel 48: Aus der Spannungsreihe ist ersichtlich, daß das Silber edler ist als das Kupfer und aus diesem Grunde an der Kathode früher als das Kupfer niederschlagen müßte. Andererseits wissen wir, daß mit der Verringerung der Konzentration des Silbers in der Lösung dasselbe in bezug auf das Normalpotential unedler wird. Es soll nun diejenige maximale Konzentration des Silbers in der Lösung bestimmt werden, bei der das Silber weniger edel als das

8) 2,303 ist der Umrechnungskoeffizient beim Übergang von den natürlichen zu den Dezimallogarithmen.

9. Elektrolytische Polarisierung

61

Kupfer wird. Das Potential der Kupferelektrode kann dem Beispiel 47 entnommen werden.

Lösung:

$$E_{\text{Ag}} = E_{0, \text{Ag}} - 0,05915 \lg a_{\text{Ag}} = -0,798 - 0,05915 \lg a_{\text{Ag}}$$

Nach der Bedingung der Aufgabe ist $E_{\text{Ag}} \leq E_{\text{Cu}}$, d. h.

$$-0,798 - 0,05915 \lg a_{\text{Ag}} \leq 0,298$$

$$-0,05915 \lg a_{\text{Ag}} \leq 0,5 \lg a_{\text{Ag}} - \frac{1,5}{0,05915} \leq -8,46$$

$$a_{\text{Ag}} \leq 10^{-8,46} = 2,9 \cdot 10^{-9}$$

Wenn wir den Aktivitätskoeffizienten des Silberions in der Lösung der gegebenen Konzentration schätzungsweise mit 0,1 annehmen, können wir die zulässige Konzentration des Silbers bestimmen:

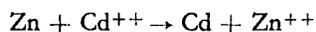
$$a = \gamma c;$$

$$\gamma c = a = 2,9 \cdot 10^{-9}; \quad 10^{-1} \cdot c = 2,9 \cdot 10^{-9};$$

$$c = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ g-Mol/l.}$$

So groß ist z. B. die Konzentration in einer gesättigten Jodsilberlösung.

Beispiel 49: Es soll die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



bestimmt werden.

$$\text{Lösung: } E_0 = E_{\varphi \text{ Zn}} - E_{\varphi \text{ Cd}} = +0,762 - (+0,401) = 0,361 \text{ V.}$$

Da aber

$$E_0 = \frac{RT}{nF} \ln k = \frac{2,303 RT}{nF} \lg k = \frac{0,05915}{n} \lg k$$

ist, erhalten wir:

$$\lg k = \frac{nE_0}{0,05915} = \frac{2 \cdot 0,361}{0,05915} = 12,2$$

oder

$$k = 10^{12,2} \approx 1,6 \cdot 10^{12}$$

Beispiel 50: Es soll bewiesen werden, daß das Eisen für die Reinigung der Lösung vom Kadmium nicht verwendbar ist. Zum Beweis muß man die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion des Eisens mit dem Kadmium sowie des Zinks mit dem Kadmium benutzen.

Lösung: Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\text{Zn} + \text{Cd}^{++} \rightarrow \text{Cd} + \text{Zn}^{++}$ ist im vorhergehenden Beispiel bestimmt worden und beträgt

$$k_1 = 10^{12,2}.$$

Die Gleichgewichtskonstante der zweiten Reaktion



wird auf eine ähnliche Weise bestimmt:

$$E_0 = E_{0,\text{Fe}} - E_{0,\text{Cd}} = + 0,441 - (+ 0,401) = 0,040 \text{ V};$$

$$\lg k = \frac{nE_0}{0,05915} = \frac{2 \cdot 0,04}{0,05915} = 1,352;$$

$$k_2 = 10^{1,352} = 22,5$$

Aus der physikalischen Chemie ist bekannt, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten im selben Verhältnis stehen wie die Konstanten der Gleichgewichte:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{10^{12,2}}{10^{1,35}} = 10^{10,85} = 7 \cdot 10^{10},$$

d. h., bei gleichen Bedingungen wird das Zink aus der Lösung das Kadmium um das $10^{10,85}$ -fache schneller ausscheiden als das Eisen.

10. Zersetzungsspannung und Überspannung

Wenn wir die Elektrodenpotentiale der einzelnen Elektroden kennen, können wir die elektromotorische Kraft der galvanischen Elemente, d. h. der Kombinationen zweier Elektroden, in Richtung der Reaktionen in ihnen ohne Vorhandensein einer äußeren elektromotorischen Kraft und beim Auftreten einer solchen bestimmen. Die algebraische Summe der Elektrodenpotentiale der beiden Elektroden bezeichnet man als die elektromotorische Kraft des Elements (oder der Reaktion); das Vorzeichen der EMK zeigt die Richtung der Reaktion an.

Wie bereits oben erwähnt, bedeutet das Vorzeichen „+“ der EMK, daß die Reaktion in der ausgeschriebenen Richtung (von links nach rechts) ohne Energiezufuhr von außen (elektrische Energie) verläuft. Das Vorzeichen „-“ zeigt an, daß die Reaktion ohne Vorhandensein einer äußeren elektromotorischen Kraft in umgekehrter Richtung (von rechts nach links) verläuft, und in der direkten Richtung kann man die Reaktion zwingen, nur in dem Falle zu verlaufen, wenn wir eine äußere elektromotorische Kraft angreifen lassen, d. h., wenn wir die elektrische Energie in chemische Energie umwandeln. Diese äußere elektromotorische Kraft, die die Elektrolyse hervorruft und die die Reaktion zwingt, in der dem Reaktionsverlauf entgegengesetzten Richtung ohne Stromzufuhr

von außen zu verlaufen, bezeichnet man als die Zersetzungsspannung (um diese mit der EMK nicht zu verwechseln, werden wir sie mit V bezeichnen). Die Zersetzungsspannung V ist nach Größe und Vorzeichen entgegengesetzt gleich der EMK E . Die Zersetzungsspannung kann man auch als die kleinste elektromotorische Kraft, die man an die Elektroden anlegen müßte, um das Durchfließen eines ununterbrochenen Stromes durch den gegebenen Elektrolyten (bei nicht löslichen Elektroden) hervorzurufen, definieren.

Auf diese beiden oben angegebenen Definitionen sind auch die zwei Methoden des Bestimmens der Zersetzungsspannung begründet: die direkte Bestimmung und die Bestimmung der rückwirkenden elektromotorischen Kraft im Augenblick der Unterbrechung des Stromkreises (Beobachtung der EMK).

Diese beiden Methoden liefern für die gleichen Elektrolyten nicht ganz übereinstimmende Ergebnisse, dadurch werden auch die Unstimmigkeiten in den Zahlenangaben, die von verschiedenen Forschern angeführt werden, erklärt. Die EMK ist der Summe der im Gleichgewichtszustand befindlichen Elektrodenpotentiale gleich, jedoch nur in dem Fall, wenn die Elektroden nicht polarisiert sind (der Stromkreis ist umkehrbar).

Der Zusammenhang zwischen der elektrischen und der chemischen Energie eines umkehrbaren Stromkreises wird durch folgende Gleichung (36) ausgedrückt:

$$A = 23060 nE,$$

wo E die von dem umkehrbaren Stromkreis erzeugte Spannung, die elektromotorische Kraft des Elements (der Reaktion),

A die freie Energie der Reaktion (bei einem Koeffizienten von 23060 wird diese Energie in kleinen Kalorien ausgedrückt),

n die Wertigkeit des sich umwandelnden Stoffes ist.

Für die Zersetzungsspannung erhalten wir:

$$V = -E = -\frac{A}{23060n}. \quad (38)$$

Wenn wir in die Gleichung (36) statt der freien Energie deren Wert aus der Gleichung von *Gibbs-Helmholtz* einsetzen:

$$A = Q + T \frac{dA}{dT},$$

so erhalten wir die folgende Gleichung:

$$E = \frac{Q}{23060n} + T \frac{dE}{dT}, \quad (39)$$

wo Q die Wärmetönung der Reaktion in kleinen Kalorien auf 1 g/Mol des sich umwandelnden Stoffes ist.

Leider verfügen wir nicht über eine genügende Menge von Versuchsunterlagen über das zweite Glied der Gleichung, den Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT}$, und benutzen deswegen des öfteren die vereinfachte Form der Gleichung (39), die unter der Bezeichnung Thompsonregel bekannt ist:

$$E = \frac{Q}{23060n}; \quad V = -\frac{Q}{23060n}. \quad (40)$$

Diese Formel liefert nur einen angenäherten Wert für die Größe der Zersetzungsspannung auf Grund rein thermochemischer Angaben; der gelieferte Wert ist des öfteren sehr nahe der Spannung, die in der Praxis auftritt (unter Berücksichtigung der Polarisierung).

Wir müssen jedoch bemerken, daß die Formeln (38), (39) und (40) die Konzentration und die Zusammensetzung des Elektrolyten nicht berücksichtigen,⁹⁾ obgleich davon die Zersetzungsspannung abhängt. Bei genauen Berechnungen muß man bei jedem Elektrodenpotential eine Berichtigung für die Konzentration nach der Formel (35) vornehmen. Außerdem darf man nicht vergessen, daß die Zersetzungsspannung nur bei den elektrolytischen Zersetzungsreaktionen auftreten kann (mit negativer EMK), wenn die äußere elektrische Energie für die Überwindung der chemischen Bindungen aufgewendet wird und folglich die Zersetzungsspannung immer positiv ist.

In Tafel 17 sind die Werte der Zersetzungsspannung einiger Elektrolyte nach *Creighton* [2] und *Rakowski* [1] für normale Lösungen mit Platinelektroden bei 25° C angeführt.

Wie die Untersuchungen gezeigt haben, ändert sich die Zersetzungsspannung nicht nur mit der Änderung der Konzentration des Elektrolyten und mit der Temperatur, sondern auch in Abhängigkeit vom Werkstoff, aus dem die Elektroden angefertigt sind, von der Natur des elektrolytischen Vorganges, von der Stromdichte bei der Elektrolyse usw.

Außerdem haben die praktischen Erfahrungen gezeigt, daß einige Metalle, die in der Spannungsreihe höher als der Wasserstoff stehen, z. B. Zink, Kadmium, aus der Lösung durch die Elektrolyse früher als der Wasserstoff ausgeschieden werden können. Die Ursache dieser Erscheinungen (die Überspannung) ist die Differenz zwischen dem Potential der Elektrode, das für den Durchfluß des Stromes notwendig ist, und dem Gleichgewichtspotential. Die Überspannung ist für die irreversiblen Elektrodenprozesse charakteristisch.

⁹⁾ Da diese Formeln für die Lösungen mit einer Aktivität des Elektrolyten, die gleich 1 ist, abgeleitet wurden.

10. Zersetzungsspannung und Überspannung

65

Die Überspannung ist u. U. sehr beträchtlich in den Fällen, in denen an den Elektroden Gase ausgeschieden werden (besonders Sauerstoff und Wasserstoff), obgleich sie auch bei einigen Metallen (Eisen, Nickel, Kobalt) auftritt.

Tafel 17

Zersetzungsspannung einiger Elektrolyte

Elektrolyt	Zer- setzungs- spannung	Elektrolyt	Bad- spannung
Natriumnitrat	2,15	Silbersulfat	0,80
Kaliumnitrat	2,17	Silbernitrat	0,70
Kalziumnitrat	2,11	Ätznatrium	1,69
Natriumsulfat	2,21	Ätzkalium	1,67
Kaliumsulfat	2,20	Ammoniumhydroxyd	1,74
Zinksulfat	2,55	Säuren:	
Bromzink	1,80	Schwefelsäure	1,67
Nickelnitrat	2,09	Salpetersäure	1,69
Chlornickel	1,85	Phosphorsäure	1,70
Bleinitrat	1,52	Essigsäure	1,57
Kadmiumsulfat	2,03	Monochloressigsäure	1,72
Kadmiumnitrat	1,98	Perchlorsäure	1,65
Kobaltsulfat	1,92	Salzsäure (2 n)	1,26
Chlorkobalt	1,78	Salzsäure (1/32 n)	1,69
Kupfersulfat	1,49	Bromwasserstoffsäure	0,94
		Jodwasserstoffsäure	0,52

In der Technik spielen die Überspannung des Wasserstoffs an der Kathode und die Überspannung des Sauerstoffs an der Anode eine große Rolle. Der erste Prozeß ist erwünscht, da er die Gewinnung von weniger edlen Metallen als Wasserstoff mittels Elektrolyse gestattet, der zweite Prozeß ist meistens unerwünscht, weil dabei die Zersetzungsspannung erhöht wird. In den Tafeln 18 und 19 ist die Überspannung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in Abhängigkeit von der Stromdichte und vom Werkstoff der Elektroden bei 25° C nach *Creighton* [2] angegeben.

5 Agejnkow, Elektrometallurgie

Tafel 18
Überspannung des Wasserstoffs bei 25° C

Strom- dichte A/m ²	Überspannung, V													
	Au	Cd	Cu	plati- niertes Pt	blankes Pt	Al	Graphit	Ag	Sn	Fe	Zn	Bi	Ni	Pb
0	—	0,466	—	—	—	—	—	—	0,2411	0,2026	—	—	—	—
1	0,122	0,651	0,351	0,0034	—	0,499	0,3166	0,2981	0,3995	0,2183	—	—	—	—
10	0,241	0,981	0,479	0,0154	0,024	0,565	0,5995	0,4751	0,8561	0,4036	0,716	0,78	0,563	0,52
20	—	—	—	0,0208	0,034	0,625	0,6520	0,5987	0,9469	0,4474	0,726	—	0,633	—
50	0,332	1,086	0,548	0,0272	0,051	0,745	0,7250	0,6922	1,0258	0,5024	0,726	0,98	0,705	1,060
100	0,390	1,134	0,584	0,0300	0,068	0,826	0,7788	0,7618	1,0767	0,5571	0,746	1,05	0,747	1,090
500	0,507	1,211	—	0,0376	0,186	0,968	0,9032	0,8300	1,1851	0,7000	0,926	1,15	0,890	1,168
1000	0,588	1,216	0,801	0,0405	0,288	1,066	0,9774	0,8749	1,2230	0,8184	1,064	1,14	1,048	1,179
2000	0,688	1,228	0,988	0,0420	0,355	1,176	1,0794	0,9379	1,2342	0,9854	1,168	1,20	1,130	1,217
5000	0,770	1,246	1,186	0,0448	0,573	1,237	1,1710	1,0300	1,2380	1,2561	1,201	1,21	1,208	1,235
10000	0,798	1,254	1,254	0,0483	0,676	1,286	1,2200	1,0890	1,2306	1,2915	1,229	1,23	1,241	1,262
15000	0,807	1,257	1,269	0,0495	0,768	1,292	1,2208	1,0841	1,2286	1,2908	1,243	1,29	1,254	1,290

Tafel 19
Überspannung des Sauerstoffs bei 25° C

Strom- dichte A/m ²	Überspannung, V							
	feines Graphit	Au	Cu	Ag	blankes Pt	plati- niertes Pt	blankes Ni	Nickel- schwamm
10	0,525	0,673	0,442	0,58	0,721	0,398	0,353	0,414
50	0,705	0,927	0,546	0,674	0,80	0,480	0,461	0,511
100	0,896	0,963	0,580	0,729	0,85	0,521	0,519	0,563
200	0,963	0,996	0,605	0,813	0,92	0,561	—	—
500	—	1,064	0,637	0,912	1,16	0,605	0,670	0,653
1000	1,091	1,244	0,660	0,984	1,28	0,638	0,726	0,687
2000	1,142	—	0,687	1,038	1,34	—	0,775	0,714
5000	1,186	1,527	0,735	1,080	1,43	0,705	0,821	0,740
10000	1,240	1,63	0,793	1,131	1,49	0,766	0,853	0,762
15000	1,282	1,68	0,836	1,14	1,38	0,786	0,871	0,759

Eine besonders große Bedeutung besitzt die Überspannung des Wasserstoffs. Aus der Spannungsreihe ist ersichtlich, daß Blei, Zinn oder Nickel, Kobalt, Kadmium, Eisen, Zink weniger edle Metalle sind als Wasserstoff. Somit müßte bei der Elektrolyse in erster Linie der Wasserstoff aus der Lösung ausscheiden und nicht irgendein anderes von den obenerwähnten Metallen. Da aber dem Wasserstoff eine beträchtliche Überspannung eigen ist, d. h. seine Abscheidungs- spannung ganz bedeutend sein Gleichgewichtspotential übersteigt, gelingt es, aus der Lösung sogar ein derartig unedles Metall, wie Zink, mittels Elektrolyse auszuscheiden.

Wie aus den Tafeln 18 und 19 ersichtlich ist, vergrößert sich die Überspannung sehr schnell mit der Erhöhung der Stromdichte. Beispielsweise beträgt bei niedrigen Stromdichten die Überspannung des Wasserstoffs am Zink 0,65 bis 0,7 V, folglich wird aus der Lösung der Wasserstoff in einer größeren Menge als Zink ausgeschieden, und die Stromausbeute des Metalls wird sehr niedrig sein. Zur Erzielung einer höheren Stromausbeute muß man die größtmöglichen Hinder- nisse für die Wasserstoffabscheidung gleichzeitig am Zink erzeugen, d. h., man muß eine hohe Überspannung des Wasserstoffs haben.

Wir wollen die verschiedenen Theorien der Überspannung des Wasserstoffs nicht ausführlich betrachten und erwähnen nur die Theorie von *Tafel*, die die Überspannung dadurch erklärt, daß die Reaktion der Molekülbildung aus den Wasserstoffatomen ($2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$) sehr langsam verläuft.

Die verschiedenen Metalle üben eine verschiedene katalytische Einwirkung auf diese Reaktion aus und besitzen folglich verschiedene Überspannung der Wasserstoffabscheidung.

Diese Theorie liefert sehr gute Erklärungen für verschiedene Erscheinungen, die in der Praxis beobachtet werden, aber trotzdem kann sie einige Tatsachen nicht vollständig erklären. Die zweite Theorie, die Theorie der verzögerten Entladung (Volmer), nach der die Ionen H^+ sich bei ihrem Eintreffen an der Kathode nicht sofort entladen, sondern sich in einer elektrischen Doppelschicht ansammeln und dabei die Ladung der Elektrodenoberfläche verändern, kann ebenfalls nicht alle Tatsachen erklären. Je größer die Menge dieser angesammelten Ionen ist, desto größer ist der Potentialsprung an der Trennungsgrenze Elektrode — Lösung, um so größer ist auch selbstverständlich das Potential der Wasserstoffabscheidung im Vergleich zum Gleichgewichtspotential; ebenfalls ist auch die Differenz dieser Potentiale, d. h. die Überspannung der Wasserstoffausscheidung, größer. Mit der Vergrößerung der Stromdichte vergrößert sich auch die Menge der noch nicht entladenen Ionen, d. h., es vergrößert sich die Überspannung des Wasserstoffs.

Weiter unten sind mehrere Kurven angeführt, die die Abhängigkeit der Überspannung des Wasserstoffs am Zink von der Stromdichte, von der Temperatur des Elektrolyten, von der Konzentration der neutralen Salze und der Kolloide angeben.

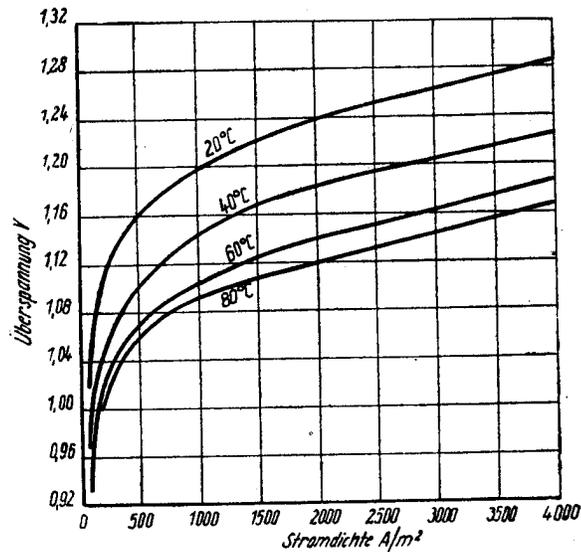


Bild 4. Überspannung des Wasserstoffs an Zinkkathoden in einer Schwefelsäurelösung und Einfluß der Temperaturänderung des Elektrolyten

10. Zersetzungsspannung und Überspannung

69

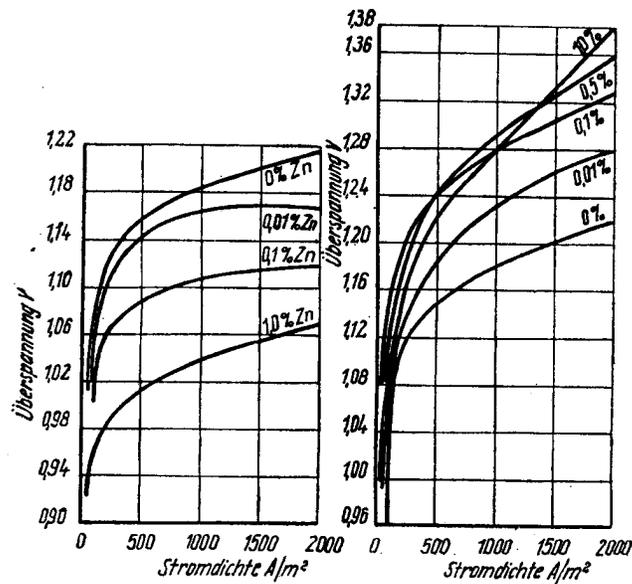


Bild 5. Überspannung des Wasserstoffs an Zinkkathoden
 a – Einfluß der Konzentration des Zinks im Elektrolyten mit
 17% H_2SO_4 ; b – Einfluß des Gelatinegehalts im Elektrolyten mit
 1 n H_2SO_4

Aus diesen Kurven ist ersichtlich, daß sich die Überspannung des Wasserstoffs mit der Vergrößerung der Stromdichte, mit dem Abfall der Temperatur und mit dem Einführen von kolloidalen Zusätzen erhöht. Umgekehrt, die neutralen Salze (Zinksulfat) senken die Überspannung. Beim Einführen von Kupfer, Antimon, Eisen, Kobalt in die Lösung fällt die Überspannung des Wasserstoffs sehr stark ab. Außerdem hängt die Überspannung vom Werkstoff der Kathode und von der Struktur ihrer Oberfläche ab. An den angerauhten Kathoden ist die Überspannung immer niedriger, was durch die niedrigere tatsächliche Stromdichte erklärt wird.

Es ist wichtig, im Auge zu behalten, daß die Überspannung der Wasserstoffabscheidung in direkter Verbindung mit der Stromausbeute des Metalls steht und die Maßnahmen, die die Überspannung des Wasserstoffs vergrößern, auch die Stromausbeute des Metalls vergrößern. Zum Beispiel vergrößern die Vergrößerung der Stromdichte, das Senken der Temperatur, die Herstellung einer glatten Oberfläche des Niederschlages an der Kathode, die Verringerung des Säuregehalts und das Verhüten des Abscheidens von Metallen an der Kathode mit einer niedrigen Überspannung des Wasserstoffs (die, nachdem sie an der

III. Theoretische Grundlagen des Elektrolyseprozesses

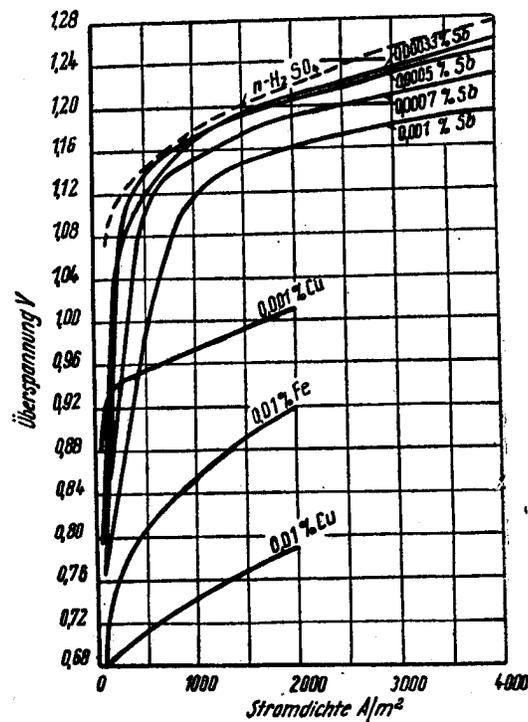


Bild 6. Einfluß der verschiedenen Beimischungen auf die Überspannung des Wasserstoffs an der Zinkkathode in 1 n Schwefelsäurelösung

Kathode niedergeschlagen worden sind, Quellen der Abscheidung des Wasserstoffs bilden) die Stromausbeute des Metalls.

Mittels einer entsprechenden Kombination der positiven Faktoren kann man die negativen Faktoren schwächen, beispielsweise kann man durch eine hohe Stromdichte den schädlichen Einfluß eines hohen Säuregehalts durch Senkung der Temperatur des Elektrolyten paralisieren oder mittels Zusatz von Kolloiden auch den schädlichen Einfluß einiger Beimischungen beseitigen.

Beispiel 51: Es soll die Zersetzungsspannung der wäßrigen Lösungen von Säuren und Alkalien unter Verwendung von Platinelektroden und unter Benutzung der thermochemischen Angaben sowie der Tafel der maximalen Arbeiten bestimmt werden.

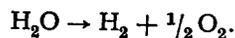
Lösung: Heute wird angenommen, daß die Zersetzung von Wasser bei der Elektrolyse, die mit einer Abscheidung von Sauerstoff und Wasserstoff begleitet

10. Zersetzungsspannung und Überspannung

71

ist, einen primären Prozeß darstellt (früher wurde angenommen, daß sich die Ionen des Elektrolyten an den Elektroden unter Ausscheidung von H_2 und O_2 entladen) und die Zersetzungsspannung einer beliebigen wäßrigen Lösung unter Abscheidung des Wasserstoffs an der Kathode und des Sauerstoffs an der Anode nicht von der Natur des Elektrolyten abhängt. In der Praxis hängt die Zersetzungsspannung in gewissem Maße von der Natur des Elektrolyten ab, da sich die Natur des Elektrolyten an den Größen der Überspannung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs bemerkbar macht.

Die im Bad vor sich gehende Reaktion kann auf Grund des oben Gesagten wie folgt geschrieben werden:



Wir bestimmen jetzt die maximale Arbeit der Zersetzungsreaktion des Wassers. Die maximale Arbeit der Reaktion ist der Summe der maximalen Arbeit der Bildung von Stoffen, die sich im rechten Teil der Reaktionsgleichung befinden, unter Abzug der Summe der maximalen Arbeit der Stoffe im linken Teil gleich:

$$A = + A_{H_2} + A_{O_2} - A_{H_2O} = 0 + 0 - 56\,560 = -56\,560 \text{ cal.}$$

Die EMK der Reaktion ist:

$$E = \frac{A}{23060 \cdot n} = \frac{-56\,560}{23060 \cdot 2} = -1,22 \text{ V.}$$

Das Vorzeichen „—“ der EMK zeigt, daß in der von uns erwünschten Richtung die Reaktion nur unter der Einwirkung einer äußeren elektromotorischen Kraft verlaufen wird. Die Zersetzungsspannung ist:

$$V = -E = -(-1,22) = 1,22 \text{ V.}$$

Die Überspannung des Sauerstoffs an Platin bei niedrigen Stromdichten beträgt ungefähr 0,46 V. Unter diesen Bedingungen kann man die Überspannung des Wasserstoffs vernachlässigen, folglich wird die volle praktische Zersetzungsspannung betragen:

$$V = 1,22 + 0,46 = 1,68 \text{ V.}$$

Wie aus Tafel 17 ersichtlich ist, schwankt die Zersetzungsspannung der meisten Sauerstoffsäuren und Sauerstoffalkalien zwischen 1,65 und 1,70 V. Wenn wir die Gleichung von *Thompson* benutzen, erhalten wir:

$$E = \frac{Q}{2 \cdot 23060} = \frac{-68\,330}{46\,120} = 1,48 \text{ V;}$$

$$V = -E = -(-1,48) = 1,48 \text{ V}$$

Diese Zahl nimmt eine Mittelstellung zwischen der Zersetzungsspannung ohne Berücksichtigung der Überspannung (1,22 V) und der Zersetzungsspannung mit Berücksichtigung der Überspannung des Sauerstoffs (1,68 V) ein.

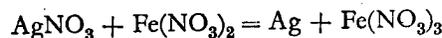
Wenn wir zu der Zahlenangabe, die wir aus der Gleichung von *Thompson* ermittelt haben, noch die Überspannung des Sauerstoffs an den Eisen- oder

Nickelanoden (0,72 V) bei einer Stromdichte von etwa 1000 A/m² zuschlagen, so wird der ermittelte Zahlenwert:

$$V = 1,48 + 0,72 = 2,2 \text{ V}$$

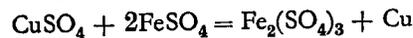
sich dem in der Praxis beobachteten Spannungsabfall in einem modernen Bad (1,9 bis 2,54 V) nähern, wobei in diesen letzteren Zahlenwerten auch sämtliche übrigen Spannungsabfälle (in den Kontakten, im Elektrolyt usw.) enthalten sind.

Beispiel 52: Es soll folgendes bestimmt werden: 1. Wird das Silbernitrat durch die Salze des Eisenoxyduls reduziert, d. h., in welcher Richtung wird die nachfolgende Reaktion verlaufen?

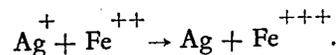


außerdem soll die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion berechnet werden.

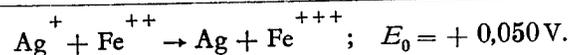
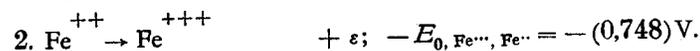
2. In welcher Richtung wird die nachfolgende Reaktion verlaufen?



Lösung: 1. Wir schreiben die Reaktionsgleichung in folgender Ionenform:



Diese Reaktion setzt sich aus zwei Teilreaktionen zusammen, für die wir die Normalpotentiale aus den Tafeln 12 und 13 entnehmen:



Das Vorzeichen „+“ der EMK der Reaktion zeigt, daß die gegebene Reaktion in der von uns erforderlichen Richtung (von links nach rechts) von selbst ohne Wirkung einer äußeren elektromotorischen Kraft verläuft und die Reaktion selbst fähig ist, einen Strom abzugeben, d. h., sie kann als Grundlage eines galvanischen Elements dienen. Auf Grund der ermittelten EMK bestimmen wir die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$E_0 = \frac{RT}{nF} \lg k.$$

Bei 25° C und bei $n = 1$ erhalten wir:

$$E_0 = 0,05915 \lg k;$$

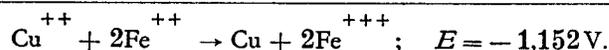
$$\lg k = \frac{E_0}{0,05915} = \frac{0,05}{0,05915} = 0,845 \text{ V.}$$

10. Zersetzungsspannung und Überspannung

73

Daraus erhalten wir $k = 7,00$ (experimentell ist $k = 7,8$ bestimmt worden).

2. Die Ionengleichungen für die zweite Reaktion lauten:



Das Vorzeichen des Potentials zeigt, daß die Reaktion nur in der umgekehrten Richtung verlaufen wird (von rechts nach links), d. h., das Ferrisulfat wird das metallische Kupfer lösen.

In der Tat, in der Praxis (z. B. die Korrosion der Kathoden bei der Elektrolyse des Kupfers in Anwesenheit von Salzen des Fe^{+++}) beobachten wir gerade ein Auflösen des Kupfers im Ferrisulfat; in der Hydrometallurgie des Kupfers benutzt man das Zementkupfer für die Reduzierung des Ferrisulfats bis zur Erzielung des Ferrosulfats.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\text{Cu} + 2\text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2\text{Fe}^{++}$ bei 25°C und bei $n = 2$ beträgt:

$$-E_0 = \frac{0,05915}{2} \lg k;$$

$$\lg k = \frac{-2 \cdot E_0}{0,05915} = \frac{2 \cdot 1,152}{0,05915} = 38,9;$$

$$k = 10^{38,9} = 7,9 \cdot 10^{38}.$$

Beispiel 53: Es sollen die Potentiale an der Kathode und an der Anode bei der Elektrolyse von Wasser bestimmt werden, und zwar a) aus einer sauren Lösung $a_{\text{H}^+} = (\text{H}^+) = 1$; b) aus einer neutralen Lösung; c) aus einer Alkalilösung $a_{\text{OH}^-} = (\text{OH}^-) = 1$ bei 22°C . Die Elektroden sind aus platinierterem Platin hergestellt.

Lösung a) auf Grund der Bedingung ist in der sauren Lösung die Konzentration der Wasserstoffionen (die Aktivität) l gleich (1 g-Ion auf 1 l). Die Konstante der Dissoziation des Wassers bei 22°C beträgt $k_w = 1 \cdot 10^{-14}$. Folglich erhalten wir:

$$a_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] = \frac{k_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1} = 10^{-14}.$$

Das Potential der Kathode ist:

$$e_K = e_{0, \text{H}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + \eta_{\text{H}_2} = 0 - 0 + 0 = 0.$$

Das Potential der Anode ist:

$$\begin{aligned} e_A &= e_{0, O_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} - \eta_{O_2} = -0,398 \\ &\quad + \frac{8,316 \cdot 295 \cdot 2,303}{96500} \lg 10^{-14} - 0,46 \\ &= 0,398 + 0,0583 (-14) - 0,46 = -0,398 - 0,816 - 0,46 \\ &= -1,674 \text{ V.} \end{aligned}$$

Die EMK der Reaktion ist:

$$E = e_A - e_K = -1,674 - 0 = -1,674 \text{ V.}$$

Das Vorzeichen „-“ der EMK zeigt, daß die Wasserzersetzung nur unter der Einwirkung einer äußeren elektromotorischen Kraft eintreten kann. Die Zersetzungsspannung ist:

$$V = -E = -(-1,674) = +1,674 \text{ V;}$$

b) in einer neutralen Lösung:

$$\begin{aligned} a_{H^+} &= a_{OH^-} = 10^{-7}; \\ e_K &= e_{0, H_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \eta_{H_2} = 0 - 0,0583 \lg 10^{-7} + 0 \\ &= -0,0583 (-7) = +0,408 \text{ V;} \\ e_A &= e_{0, O_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} - \eta_{O_2} = -0,398 + 0,0583 \lg 10^{-7} - 0,46 \\ &= -0,398 + 0,0583 (-7) - 0,46 \\ &= -0,398 - 0,408 - 0,46 = -1,266 \text{ V;} \\ E &= e_A - e_K = -1,266 - (+0,408) = -1,674 \text{ V.} \\ V &= -E = -(-1,674) = +1,674 \text{ V;} \end{aligned}$$

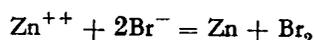
c) in einer Alkalilösung unter der Bedingung $a_{OH^-} = 1$:

$$\begin{aligned} a_{H^+} &= 10^{-14}; \\ e_K &= e_{0, H_2} - 0,0583 \lg a_{H^+} + \eta_{H_2} = 0 - 0,0583 \lg 10^{-14} + 0 \\ &= -0,0583 (-14) = +0,816 \text{ V;} \\ e_A &= e_{0, O_2} + 0,0583 \lg a_{OH^-} - \eta_{O_2} = -0,398 + 0,0583 \lg 1 - 0,46 \\ &= -0,398 + 0 - 0,46 = -0,858 \text{ V;} \\ E &= e_A - e_K = -0,858 - (+0,816) = -1,674 \text{ V;} \\ V &= -E = -(-1,674) = +1,674 \text{ V;} \end{aligned}$$

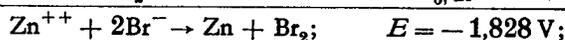
Wie aus diesem Beispiel ersichtlich, ändern sich die Potentiale der Elektroden sehr stark mit der Änderung des Säuregehalts des Mediums, und die Zersetzungsspannung bleibt dabei unverändert.

Beispiel 54: Es soll die Zersetzungsspannung von Bromzink in einer normalen Lösung bei 25° C bestimmt werden (die Überspannung des Broms und des Zinks kann vernachlässigt werden).

Lösung: Die Gleichung der Reaktion



stellen wir in zwei Teilreaktionen dar und entnehmen die Normalpotentiale dieser Reaktionen aus Tafel 12:



$$V = -E = -(-1,828) = 1,828 \text{ V.}$$

Man kann die Aufgabe auch unter Benutzung der Formel (38) für die maximale Arbeit der Reaktion lösen:

$$V = -E = -\frac{A}{23060 \cdot n}.$$

Die maximale Arbeit der Reaktion bestimmen wir aus den maximalen Arbeiten der einzelnen Reaktionen:

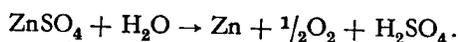
$$A = A_{\text{Zn}} + A_{\text{Br}_2} - A_{\text{Zn}^{++}} - 2A_{\text{Br}^-} = 0 + 0 - 35143 - 2 \cdot 24595 \\ = -84333 \text{ cal.}$$

$$V = -\frac{A}{23060 \cdot n} = -\frac{-84333}{2 \cdot 23060} = +1,828 \text{ V.}$$

Die experimentell ermittelte Zersetzungsspannung (siehe Tafel 17) beträgt 1,80V.

Beispiel 55: Es soll die Zersetzungsspannung einer neutralen Lösung von Zinksulfat mit einer Aktivität der Zinkionen von $a_{\text{Zn}^{++}}$ gleich 1 unter Benutzung der thermochemischen Angaben und der maximalen Arbeit der Reaktion bestimmt werden.

Lösung: a) Wir ermitteln die Zersetzungsspannung mit Hilfe der thermochemischen Angaben und berechnen zuerst die Wärmetönung der Reaktion:



$$Q = Q(\text{H}_2\text{SO}_4) - Q(\text{ZnSO}_4) - Q(\text{H}_2\text{O}) = 208000 - 248060 - 68380 \\ = -108440 \text{ cal.}$$

$$V = -\frac{Q}{n \cdot 23060} = -\frac{-108440}{2 \cdot 23060} = +2,35 \text{ V};$$

die maximale Arbeit der Reaktion beträgt:

$$\begin{aligned} \text{Zn}^{++} + \text{SO}_4^{--} + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{Zn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{--}; \\ A &= A_{\text{Zn}} + A_{\text{O}_2} + 2A_{\text{H}^+} + A_{\text{SO}_4^{--}} - A_{\text{Zn}^{++}} - A_{\text{SO}_4^{--}} - A_{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= -A_{\text{Zn}^{++}} - A_{\text{H}_2\text{O}}. \end{aligned}$$

Da $+A_{\text{SO}_4^{--}}$ und $-A_{\text{SO}_4^{--}}$ sich gegenseitig aufheben und die Größen von A_{Zn} , A_{O_2} , A_{H^+} gleich Null sind, so erhalten wir:

$$A = -A_{\text{Zn}^{++}} - A_{\text{H}_2\text{O}} = -35143 - 56560 = -91703 \text{ cal};$$

$$V = -\frac{A}{n \cdot 23060} = -\frac{-91703}{2 \cdot 23060} = +1,99 \text{ V.}$$

Wenn wir zum ermittelten Wert der Zersetzungsspannung noch die Überspannung des Sauerstoffs an Platin (0,46 V) zuschlagen, erhalten wir:

$$V = 1,99 + 0,46 = 2,45 \text{ V,}$$

d. h. einen Zahlenwert, der sehr nahe an den Versuchsergebnissen liegt.

Beispiel 56: Es soll die Zersetzungsspannung einer Kupfervitriollösung mit der Aktivität der Kupferionen von $a_{\text{Cu}^{++}} = 1$ unter Benutzung der thermodynamischen Angaben und der maximalen Arbeit der Reaktion bestimmt werden, wobei die übrigen Bedingungen den Bedingungen im vorhergehenden Beispiel analog sind.

Lösung: Wir berechnen die Wärmetönung der Reaktion:

$$\begin{aligned} \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4; \\ Q &= Q(\text{H}_2\text{SO}_4) - Q(\text{CuSO}_4) - Q(\text{H}_2\text{O}) = 208000 - 194650 - 68380 \\ &= -58030 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Aus der Formel (40) erhalten wir:

$$V = -\frac{Q}{2 \cdot 23060} = -\frac{-58030}{2 \cdot 23060} = +1,26 \text{ V;}$$

die maximale Arbeit der Reaktion beträgt:



wie auch im vorhergehenden Beispiel berechnen wir:

$$\begin{aligned} A &= -A_{\text{Cu}} - A_{\text{H}_2\text{O}} = -(-15865) - 56560 = +15865 - 56560 \\ &= -40695 \text{ cal;} \end{aligned}$$

$$V = -\frac{A}{2 \cdot 23060} = -\frac{-40695}{2 \cdot 23060} = +0,884 \text{ V,}$$

und zusammen mit der Überspannung des Sauerstoffs:

$$V = 0,884 + 0,46 = 1,344 \text{ V.}$$

Beispiel 57: Es soll die Zersetzungsspannung einer sauren Zinksulfatlösung, die 50 g/l Zink und 110 g/l Schwefelsäure (Werkselektrolyt) enthält, bestimmt werden. Die Temperatur der Lösung ist 40° C. Die Anode ist aus Blei hergestellt.

Lösung: Die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung ist:

$$C_{\text{H}^+} = \frac{110}{98,05} \cdot 2 = 2,245 \text{ g-Ionen/l,}$$

und die Konzentration der OH⁻-Ionen:

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{3 \cdot 10^{-14}}{2,245} = 1,335 \cdot 10^{-14} \text{ g-Ionen/l;}$$

da bei 40° C die Konstante der Dissoziation des Wassers $k_w = 3 \cdot 10^{-14}$ ist.

Wenn der Koeffizient der Aktivität des OH⁻-Ions in der Lösung der gegebenen Konzentration mit 0,75 angenommen wird, so beträgt die Aktivität des OH⁻-Ions:

$$a_{\text{OH}^-} = 0,75 \cdot 1,335 \cdot 10^{-14} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Die Überspannung des Sauerstoffes am Blei beträgt bei einer Stromdichte von 400 A/m² 0,5 V. Dann ist das Potential der Anode

$$\begin{aligned} e_{\text{A}} &= e_{0,\text{O}_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} - \eta_{0,\text{O}_2} = -0,398 + \\ &+ \frac{8,316 \cdot 313 \cdot 2,303}{96500} \lg 10^{-14} - 0,5 = -0,398 + 0,062 \lg 10^{-14} - 0,5 \\ &= -0,398 + 0,062(-14) - 0,5 = -1,766 \text{ V.} \end{aligned}$$

Die Konzentration der Zinkionen in der Lösung beträgt $\frac{50}{65,37} = 0,765$ g-Ionen/l und der Koeffizient der Aktivität in der Lösung mit einem Gehalt von 110 g/l H₂SO₄ sowie mit 50 g/l Zn bei einer Temperatur von 40° C 0,047. Dann ist das Potential der Kathode:

$$\begin{aligned} e_{\text{K}} &= e_{0,\text{Zn}} - \frac{0,062}{2} \lg a_{\text{Zn}} = +0,762 - 0,031 \lg 0,047 \cdot 0,765 \\ &= +0,762 - 0,031 \lg 0,036 = 0,762 - 0,031(-1,444) = 0,807 \text{ V.} \end{aligned}$$

Die elektromotorische Kraft beträgt:

$$E = e_{\text{A}} - e_{\text{K}} = -1,766 - 0,807 = -2,573 \text{ V.}$$

Die Zersetzungsspannung ist:

$$V = -E = -(-2,573) = +2,573 \text{ V.}$$

Der ermittelte Zahlenwert stimmt gut mit den Versuchsergebnissen (6) überein.

11. Die Energieausbeute

Wir haben bereits einen Begriff untersucht, der als Kriterium der Arbeit der elektrolytischen Anlagen dient, und zwar die Stromausbeute des Metalls. Es gibt noch einen zweiten Begriff: die Energieausbeute, der ein sehr wichtiges Kriterium, das die technologische und die wirtschaftliche Seite des Elektrolyseprozesses sehr gut kennzeichnet, darstellt. Als Energieausbeute bezeichnet man das Verhältnis der theoretisch notwendigen Energiemenge W_0 , die für die Durchführung des Prozesses der Elektrolyse erforderlich ist, zur tatsächlich verbrauchten Energiemenge W für eine Gewichtseinheit des erzeugten Metalls:

$$B = \frac{W_0}{W} 100. \quad (40a)$$

Die Menge der theoretisch notwendigen elektrischen Energie W_0 erhalten wir durch Multiplikation der Elektrizitätsmenge, die für den Niederschlag des Metalls (i_0) mit der Zersetzungsspannung erforderlich ist (ohne Berücksichtigung der Überspannung von Gasen an den Elektroden, d. h. unter idealen Bedingungen). Dagegen können wir die Menge der tatsächlich verbrauchten Energie durch Multiplikation der gesamten Elektrizitätsmenge, die durch das Bad geflossen ist (i) mit der Spannung an den Elektroden des Bades finden. Folglich erhalten wir:

$$B = \frac{i_0 V_0}{i E_B} 100 = \eta_i \frac{V_0}{E_B} 100, \quad (41)$$

wo $\eta_i = \frac{i_0}{i}$ die kathodische Stromausbeute ist.

V_0 ist die Zersetzungsspannung, die aus der Gleichung der maximalen Arbeit der Reaktion, aber ohne Berücksichtigung der Überspannungen errechnet wird. Die Spannung an den Elektroden des Bades setzt sich aus der Zersetzungsspannung V_0 , aus der Überspannung der Gasabscheidung an den Elektroden, aus dem Spannungsabfall infolge des Widerstandes des Elektrolyten (IR) und aus den Stromverlusten in den Kontakten infolge des Widerstandes der Elektroden, der Stromverteilungsschienen, des Schlammes usw. — Δ — zusammen. Deswegen kann man die Formel (41) wie folgt schreiben:

$$B = \frac{100 V_0 \eta_i}{V_0 + \eta_0 + IR + \Delta}. \quad (42)$$

Die Energieausbeute kann man auch auf Grund der Anzahl der Kilowattstunden, die für die Erzeugung einer Gewichtseinheit des Metalls (eines Kilogramms, einer Tonne) aufgewendet worden ist, schätzen. Man muß den Unterschied zwischen der kathodischen Stromausbeute und der Energieausbeute hervorheben.

Die kathodische Stromausbeute, die die Ausnutzung der Energiemenge berücksichtigt (die Bedingungen der Entladung), erreicht bei gut arbeitenden Werken eine Höhe von 90 bis 95% und bei Werken der Elektroraffinierung 95 bis

97%, bei besonders günstigen Bedingungen kann die kathodische Stromausbeute sogar 100% erreichen (in Coulombmetern oder Voltametern).

Dagegen erreicht die Energieausbeute, die die Ausnutzung der elektrischen Energiemenge (der Arbeit) angibt, in keinem Fall 100% infolge der Irreversibilität des praktischen Elektrolyseprozesses und infolge des unvermeidlichen Ohmschen Spannungsabfalls im Bad. Die Erhöhung der Energieausbeute wird, wie aus der Formel (42) ersichtlich ist, durch die Senkung der Arbeitsspannung im Bad und durch eine Erhöhung der kathodischen Stromausbeute erreicht. Zur Senkung der Arbeitsspannung muß der Widerstand des Elektrolyten durch Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit, durch Temperaturerhöhung und durch ein dichtes Zusammenbringen der Elektroden verringert werden, außerdem muß auch die Polarisation der Elektroden eine Verringerung erfahren. Es muß gesagt werden, daß der allgemein gebräuchliche Begriff „Energieausbeute“ die gegebene Anlage für die Elektrolyse nicht vollständig charakterisiert, weil in ihm die Polarisation, die als eine unvermeidliche Quelle des Energieverbrauchs erscheint, nicht berücksichtigt wird. Nach dem Wesen der Sache muß man bei der Ermittlung des Wirkungsgrades der Elektrolyseanlage die Menge der elektrischen Energie, die für sämtliche elektrochemischen Prozesse (bei einem irreversiblen Prozeß) verbraucht wurde, berücksichtigen, und zwar in bezug auf die gesamte verbrauchte Elektroenergie, d. h., unter dem Wirkungsgrad eines Elektrolysebades muß man das Verhältnis der vollen Zersetzungsspannung V unter Berücksichtigung der Überspannungen und der Konzentration des Elektrolyten zur Spannung an den Elektroden des Bades, multipliziert mit der kathodischen Stromausbeute, verstehen:

$$k = \eta_i \frac{V_P \cdot 100}{E_B}$$

Im weiteren werden wir zwei Begriffe unterscheiden: die Energieausbeute und den Wirkungsgrad des Bades⁹⁾.

Beispiel 58: Es sollen die Energieausbeute und der Wirkungsgrad des Bades bei der Zinkelektrolyse bestimmt werden, wenn die Arbeitsspannung des Bades 3,4 V und die kathodische Stromausbeute 92% betragen. Die theoretische Zersetzungsspannung (siehe Beispiel 55) beträgt ohne Berücksichtigung der Überspannung des Sauerstoffs an der Anode 1,99 V. Die volle Zersetzungsspannung unter Berücksichtigung der Überspannung des Sauerstoffs an der Anode und des Säuregehalts des Elektrolyten (siehe Beispiel 57) kann man mit 2,57 V annehmen.

Lösung: Wir bestimmen die Energieausbeute nach der Formel (41):

$$B = \frac{\eta_i V_0 100}{E_B} = \frac{0,92 \cdot 1,99 \cdot 100}{3,4} = 53,9 \%$$

9) Es muß bemerkt werden, daß bei dem allgemein üblichen Verfahren der Berechnung der Energieausbeute Zahlen herauskommen, die viel näher bei den Zahlen des Wirkungsgrades des Bades liegen, als bei der tatsächlichen Energieausbeute. Diese Tatsache ist dadurch zu erklären, daß die Zersetzungsspannung gewöhnlich nach der Tompson-Regel berechnet wird, aber nicht aus der Gleichung der maximalen Arbeit.

Den Wirkungsgrad des Bades bestimmen wir nach der Formel (43):

$$k = \eta_i \frac{V_p}{E_B} 100 = \frac{0,92 \cdot 2,57 \cdot 100}{3,4} = 69,6 \%$$

Beispiel 59: Es sind die Energieausbeute und der Wirkungsgrad des Bades bei der Elektrolyse von Kupfer mit unlöslichen Bleianoden unter folgenden Bedingungen zu bestimmen:

1. spezifischer Widerstand des Elektrolyten: $5 \Omega/\text{cm}^3$,
2. Entfernung zwischen den Elektroden: 4,2 cm,
3. Stromdichte: 165 A/m^2 ,
4. kathodische Stromausbeute: 85%,
5. Verluste in den Kontakten, Spannungsabfall in den Elektroden und in den Kathodenstangen: 0,2 V.

Lösung: Die theoretische Zersetzungsspannung nehmen wir auf Grund des Beispiels 56 mit 0,884 V an.

Unter Berücksichtigung der Überspannung des Sauerstoffs am Blei von 0,5 V erhalten wir die volle Zersetzungsspannung: $V_p = 0,884 + 0,5 = 1,384 \text{ V}$.

Wir bestimmen jetzt die Spannung an den Elektroden des Bades:

$$E_B = V_p + IR + \Delta.$$

Wir bestimmen den Spannungsabfall infolge des Widerstandes des Elektrolyten (IR). Die Berechnung führen wir für 1 m^2 durch:

$$R = \rho \frac{l}{F} = 5 \frac{4,2}{10000} = 0,0021 \Omega,$$

$$I = IR = 165 \cdot 0,0021 = 0,346 \text{ V}.$$

Dann ist die Arbeitsspannung des Bades:

$$E_B = V_p + IR + \Delta = 1,384 + 0,346 + 0,2 = 1,92 \text{ V}.$$

Die Energieausbeute beträgt:

$$B = \eta_i \frac{V_o}{E_B} 100 = \frac{0,85 \cdot 0,884 \cdot 100}{1,93} = 38,9\%$$

Der Wirkungsgrad des Bades beträgt:

$$k = \eta_i \frac{V_p}{E_B} 100 = \frac{0,85 \cdot 1,384 \cdot 100}{1,93} = 61\%$$

Beispiel 60: Für das Niederschlagen von 1 Tonne Zink sind 3300 kWh verbraucht worden. Es sind die Energieausbeute und der Wirkungsgrad des Bades unter Benutzung der Angaben in den Beispielen (55) und (57) für die Berechnung der Zersetzungsspannung zu bestimmen.

$$(V_o = 1,99 \text{ V}, \quad V_p = 2,57 \text{ V}).$$

11. Energieausbeute

81

Lösung: Wir bestimmen den theoretischen Energieverbrauch für das Niederschlagen von 1 Tonne Zink: 1 Ah setzt an der Kathode 1,2194 g Zink ab, also werden 10^6 Ah 1,2194 t Zink absetzen.

Für die Berechnung der Energieausbeute setzen wir die Spannung mit 1,99 V ein. Dabei wird für die Erzeugung von 1 t Zink die folgende Energiemenge aufgewendet:

$$W_0 = \frac{10^6 \cdot 1,99}{1,2194} = 1,633 \cdot 10^6 \text{ Wh} = 1633 \text{ kWh.}$$

Die Energieausbeute beträgt:

$$B = \frac{W_0}{W} 100 = \frac{1633}{3300} 100 = 49,5\%$$

Für die Bestimmung des Wirkungsgrades des Bades setzen wir die volle Zersetzungsspannung $V_p = 2,57$ V ein.

Für die Erzeugung von 1 t Zink wird (theoretisch) die nachfolgende Energiemenge verbraucht:

$$W_0' = \frac{10^6 \cdot 2,57}{1 \cdot 1,2194 \cdot 1000} = 2110 \text{ kWh.}$$

Der Wirkungsgrad des Bades beträgt:

$$k = \frac{W_0}{W_0'} 100 = \frac{2110}{3300} 100 = 63,9\%$$

Beispiel 61: In einem Werk für die Elektrolyse von Zink liefert jedes Bad in 24 Stunden 245 kg Zink. 26 in Reihe geschaltete Bäder bilden eine Anlage, durch die ein Strom von 9000 A fließt.

Der Spannungsabfall in der ganzen Anlage beträgt 91 V. Es sollen die kathodische Stromausbeute, die Energieausbeute und der Wirkungsgrad des Bades bestimmt werden.

Lösung: Wir berechnen zunächst die kathodische Stromausbeute (Formel 20):

$$\eta_i = \frac{Q \cdot 1000}{It_q} 100 = \frac{245 \cdot 1000}{9000 \cdot 24 \cdot 1,2194} 100 = 93,1\%$$

Die Energieausbeute kann auf zweierlei Weise ermittelt werden: 1. Man kann den Spannungsabfall in jedem Bad der Anlage finden und dann die Größe B nach der Formel (41) berechnen:

$$E_B = \frac{91}{26} = 3,5 \text{ V,}$$

$$B = \eta_i \frac{V_0}{E_B} 100 = \frac{0,931 \cdot 1,99}{3,5} 100 \approx 52,9\%$$

2. Man kann den Energieverbrauch für eine Tonne Zink direkt bestimmen und dann die Größe B aus der Formel (40a) berechnen:

$$W = \frac{E_B It}{nQ} = \frac{91 \cdot 9000 \cdot 24}{26 \cdot 245} = 3090 \text{ kWh für 1 T Zink.}$$

82

III. Theoretische Grundlagen des Elektrolyseprozesses

Dann beträgt die Energieausbeute:

$$B = \frac{1633}{3090} 100 = 52,9\%$$

Den Wirkungsgrad des Bades bestimmen wir auf ähnliche Weise:

$$k = \eta_i \frac{V_p}{E_B} 100 = \frac{0,931 \cdot 2,57}{3,5} 100 = 68,4\%$$

oder

$$k = \frac{W_o'}{W} 100 = \frac{2110}{3090} \cdot 100 = 68,4\%$$

IV. Berechnung der technischen Elektrolyseprozesse

12. Einleitung

In der Praxis der Metallurgie wird die Elektrolyse für zwei Zwecke angewandt: für die Gewinnung der Metalle aus Erzlösungen und für die Gewinnung von reinen Metallen aus Gemischen, d. h. für die Trennung der Metalle von den Zusätzen¹⁰⁾. Dementsprechend gibt es zwei ganz verschiedene Elektrolyseprozesse: 1. elektrische Abscheidung der Metalle aus Erzlösungen, 2. Elektrorefinierung der nicht reinen Metalle. Man muß die Hauptunterschiede beachten, die diese Prozesse voneinander ganz wesentlich unterscheiden. Die wichtigsten Unterschiede sind folgende:

1. Die Elektrorefinierung wird mit löslichen Anoden, die sich unter der Einwirkung des Stromes auflösen, durchgeführt; beim elektrischen Niederschlag sind die Anoden dagegen nicht löslich und dienen nur für die Stromzufuhr in den Elektrolyten sowie für die Entladung der Anionen.

2. Im Prozeß der Elektrorefinierung besitzt der Elektrolyt eine fast unveränderliche Zusammensetzung (wenn man die allmähliche Anreicherung einer gewissen Menge von Beimischungen nicht berücksichtigt). Beim elektrischen Niederschlag wird der Elektrolyt ärmer am Ionengehalt des niedergeschlagenen Metalls. Mit der Verarmung verschlechtern sich die Kennwerte der Arbeit des Bades, wodurch man sich gezwungen sieht, die Zusammensetzung des Elektrolyten durch die Einführung von frischer Lösung in das Bad unveränderlich zu halten oder die Elektrolyse unter unvollständiger Abscheidung des Metalls aus der Lösung auszuführen.

Das letztere Verfahren macht die Anwendung einer Zirkulation der Arbeitslösungen während des Prozesses notwendig, wodurch die Materialkosten und die Betriebsausgaben für eine Tonne Metall erhöht werden.

3. Die Elektrorefinierung stellt den Vorgang der Übertragung von Metallionen von der Anode auf die Kathode durch den Strom dar. Der größte Teil der elektrischen Energie wird für die Überwindung des Widerstandes des Elektrolyten aufgewendet. Die Energie, die bei der Auflösung des Metalls an der

¹⁰⁾ Die dritte Zweckbestimmung der Elektrolyse (der elektrolytische Überzug mit einer Metallschicht der Fertigerzeugnisse, wobei dieser Metallüberzug aus anderen Metallen besteht und für den Korrosionsschutz bestimmt ist, dieses Verfahren nennt man die Galvanostegie) wird zur Metallbearbeitung und nicht zur Metallurgie gerechnet und aus diesem Grunde hier nicht betrachtet.

Anode aufgewendet wird, wird durch diejenige Energie kompensiert, die von den an der Kathode sich absetzenden Ionen frei wird. Die Spannung an den Elektroden des Bades ist sehr gering, und zwar in den Grenzen von Zehnteln Volt, entsprechend gering ist auch der Energieverbrauch, und zwar in der Größenordnung von einigen hundert kWh für eine Tonne raffinierten Metalls.

Bei dem Elektroniederschlag wird der größte Teil der Energie für die Zersetzung des Salzes des abgeschiedenen Metalls verbraucht. Die Zersetzungsspannung ist eine Größe, die einige Volt beträgt, und die Spannung, die für die Überwindung des Widerstandes des Elektrolyten verbraucht wird, spielt eine geringere Rolle. Der Energieverbrauch für eine Tonne des niedergeschlagenen Metalls liegt in der Größenordnung einiger tausend kWh: Es werden bei der Elektrorefinierung für eine Tonne Kathodenkupfer ungefähr 300 kWh und beim Elektroniederschlag 2000 bis 3000 kWh gebraucht.

4. Während des Elektroniederschlages scheiden sich an den Elektroden Gase aus, die eine chemische Polarisierung mit einer entgegengesetzt wirkenden elektromotorischen Kraft hervorrufen. Für die Überwindung dieser elektromotorischen Kraft wird eine gewisse zusätzliche Menge der elektrischen Energie verbraucht. Bei der Elektrorefinierung ist die Polarisierung unbedeutend.

5. Beim Elektroniederschlag hat man es gewöhnlich mit viel stärker verschmutzten Lösungen zu tun als bei der Elektrorefinierung, wodurch eine Korrosion und eine rückläufige Auflösung des Kathodenniederschlages (bis auf seine frühere Zusammensetzung) und auch eine niedrigere Strom- und Energieausbeute hervorgerufen werden (z. B. schädlicher Einfluß seitens Kobalt, Germanium, Arsen und Antimon bei der Elektrolyse von Zink).

6. Für die Beurteilung des Prozesses des Elektroniederschlages werden zwei Kriterien benutzt: kathodische Stromausbeute und die Energieausbeute, dagegen wird für den Prozeß der Elektrorefinierung nur ein Kriterium, die Stromausbeute, benutzt; die Energieausbeute ist hier nicht anwendbar, da die Zersetzungsspannung theoretisch gleich Null ist.

Diese beiden Arten des Elektrolyseprozesses haben die größte Verwendung in der Metallurgie des Kupfers gefunden: der Elektroniederschlag, für das Niederschlagen des Kupfers aus Erzlösungen, die als Ergebnis einer hydrometallurgischen Aufbereitung der Kupfererze gewonnen werden, und die Elektrorefinierung für das Reinigen des Rohkupfers, das von fast allen Kupferschmelzwerken geliefert wird. Der Elektroniederschlag hat eine große Bedeutung in der Metallurgie des Zinks und Kadmiams, da er die Erzeugung von Metallen mit einem höchsten Reinheitsgrad gewährleistet. Die gleiche Bedeutung besitzt auch die Elektrorefinierung in der Metallurgie des Bleies und in der

13. Elektroaffinierung von Kupfer

85

Metallurgie der Edelmetalle. Die Elektrolyse findet eine weite Verbreitung in der Metallurgie des Nickels, Zinns, Antimons und anderer Metalle.

Wir werden noch typische Berechnungsbeispiele, insbesondere für die Elektroaffinierung und für den Elektroniederschlag aus den Gebieten der Metallurgie, anführen, in denen diese Prozesse in größtem Maße angewendet werden.

13. Elektroaffinierung von Kupfer

Das Ziel der Elektroaffinierung von Kupfer ist nicht nur die Gewinnung des Metalls mit höchstem Reinheitsgrad, sondern auch die Abscheidung und Ausnutzung derjenigen wertvollen Komponenten, die im Rohkupfer als Beimischungen (insbesondere die Edelmetalle) enthalten sind.

Die Elektroaffinierung von Kupfer wird mit löslichen Anoden aus Rohkupfer durchgeführt; als Elektrolyt dient hier eine saure Lösung von Kupfersulfat (das Ansäuern geschieht mit Schwefelsäure).

Bei einer Spannung in jedem Bad von 0,25 bis 0,3 V löst sich das Kupfer an der Anode und setzt sich an der Kathode ab; die Kathode ist als eine dünne Metallplatte ausgeführt, die nach Erreichen eines bestimmten Gewichts durch eine neue Platte ersetzt wird. Die Beimischungen gehen dabei teilweise in den Elektrolyten über, werden aber meistens in Form von Schlamm am Boden des Bades niedergeschlagen.

Die Elektroaffinierung wollen wir am Beispiel einer technologischen Berechnung der Elektrolytabteilung in einer Elektroaffinerie betrachten, jedoch wollen wir, bevor wir an die Berechnung herangehen, einige hauptsächliche technologische Angaben, die gerade für den Prozeß der elektrolytischen Raffinierung von Kupfer charakteristisch sind, anführen.

Zusammensetzung des Elektrolyten

Zur wirtschaftlichen Durchführung des Prozesses (Verbilligung des Prozesses) wird als Elektrolyt eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfervitriollösung verwendet, da der spezifische Widerstand einer solchen Lösung niedriger als der einer neutralen Lösung ist.

In der Praxis der modernen Werke für die Elektroaffinierung von Kupfer erreicht der Gehalt an Schwefelsäure 18 bis 19%, jedoch nicht mehr, weil bei

22% H_2SO_4 der spezifische Widerstand der Lösung wieder zu steigen beginnt. Was den Kupfergehalt im Elektrolyt betrifft, so wird er durch die Löslichkeit des Kupfersulfats in Abhängigkeit vom Schwefelsäuregehalt in der Lösung bestimmt.

Obgleich mit der Temperaturerhöhung die Löslichkeit des Kupfervitriols in der Lösung bei gleichem Säuregehalt anwächst, muß man bei der Wahl der Zusammensetzung des Elektrolyten von seiner Löslichkeit bei einer Temperatur von 25° C ausgehen, da sich der Elektrolyt während der Arbeit abkühlen kann (in Reservegefäßen) und keine Kristallisation des Kupfervitriols aus der Lösung auftreten darf.

In Tafel 20 ist die Abhängigkeit zwischen dem Säuregehalt des Elektrolyten und dem Kupfergehalt bei 25° C angeführt.

In Tafel 21 sind die Analysen der Elektrolyte einiger sowjetischer und ausländischer Werke für die Kupferelektrolyse angeführt.

In Tafel 22 sind die äußersten Gehalte einiger Beimischungen nach *Addicks* enthalten.

Tafel 20

Abhängigkeit zwischen dem Säuregehalt
des Elektrolyten und seinem Kupfergehalt bei 25° C

Konzentration der Lösung				Spezifisches Gewicht	Spezifische Leitfähigkeit Siemens
Gramm-äquivalent auf 1 l		G auf 100 cm ³			
H_2SO_4	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
—	2,818	—	35,163	1,2140	0,05555
0,1488	2,784	0,7291	34,740	1,2105	0,06884
0,4208	2,634	2,0619	32,867	1,2070	0,09845
0,8680	2,457	4,2532	30,659	1,2115	0,1458
1,3450	2,320	6,5906	28,950	1,2130	0,2023
1,876	2,181	9,1924	27,215	1,2165	0,2608
1,914	2,154	9,3786	26,836	1,2172	0,271
3,077	1,837	15,0773	22,923	1,2229	0,4005
3,659	1,649	17,9291	20,577	1,2267	0,4559

Tafel 21

Beispiele der Zusammensetzung der Elektrolyte einiger Werke für die Elektrolyse von Kupfer

Werke	Temperatur, °C	Spezi- fisches Gewicht	Gehalt an Haupt- komponenten		Gehalt an Beimischungen, g/l							
			Cu	H ₂ SO ₄	Zn	Ni	Fe	Al	Sb	As	Bi	Cl
Kyschtymer Werk	42	1,180	44,43	138,6	0,1044	2,402	0,62	0,06	0,03	0,017	0,006	0,003
Moskauer Molotow-Werk	42	—	35,0	170,0	1,5	15,0	0,02	—	0,07	1,0	—	0,03
Pyschminsker Werk	50	1,21	31,3	177,2	0,085	8,76	1,714	0,830	0,367	1,81	0,002	0,01
Pyschminsker Werk	50	—	31,7	164,65	0,585	10,96	0,513	1,68	0,348	1,235	0,004	0,01
Takomer	54—58	1,24	40,9	186,0	—	20,5	0,5	—	0,75	5,0	—	—
Raritan	55	1,28	45,0	205,0	—	17,4	2,36	—	—	15,3	—	—
Anakonda	50	1,257	53,0	220,0	—	7,0	2,70	—	0,5	5,0	—	—
Karterced	60	1,25	37,5	194,0	0,17	18,0	0,52	—	0,64	2,6	—	0,4
Hoboken	52	—	35,0	150,0	—	—	—	—	—	—	—	—
L-Pasow	57	—	29,5	170,0	—	—	—	—	—	—	—	—

13. Elektrolyse von Kupfer

87

Tafel 22
Maximalgehalt an Beimischungen im Elektrolyten

Beimischung	Gehalt	
	%	g/l
Ni	0,96	12,0
Fe	0,24	3,0
As	1,20	15,0
Sb	0,48	6,0

In der Praxis der Arbeit amerikanischer Werke beobachtet man manchmal eine Überschreitung der erwähnten Grenzen (siehe Tafel 21).

Leitfähigkeit des Elektrolyten

Die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten wird nach der bereits oben behandelten Methode von Skowronski berechnet.

Temperatur des Elektrolyten

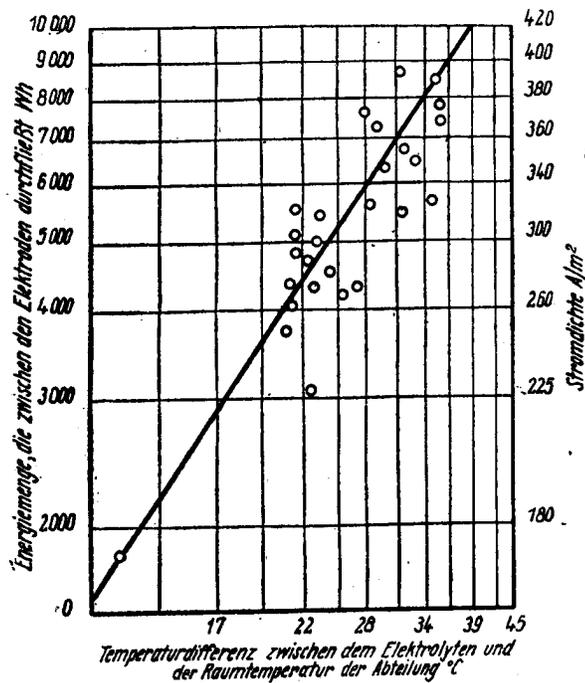


Bild 7. Abhängigkeit der Temperatur des Elektrolyten von der Stromdichte

13. *Elektroaffinierung von Kupfer*

89

Neuerdings wird der Elektrolyt auf allen Werken erwärmt, da die Joulesche Wärme nicht ausreicht, um die Temperatur auf der erforderlichen Höhe zu halten.

Die Temperatur des Elektrolyten schwankt bei verschiedenen Werken zwischen 42° und 55° C und erhöht sich manchmal bis auf 65° C (wenn die elektrische Energie sehr teuer und der Dampf billig ist).

Vorteile der Erwärmung des Elektrolyten:

1. Vergrößerung der Leitfähigkeit des Elektrolyten,
2. Verbesserung der Qualität des Kathodensatzes,
3. Senkung der Konzentrationspolarisation.

Mängel der Erwärmung des Elektrolyten:

1. Vergrößerung der chemischen Lösung der Elektroden im Elektrolyt,
2. Dampfverbrauch für die Erwärmung des Elektrolyten,
3. Vergrößerung der Verdampfung des Elektrolyten, wodurch die Ventilation verteuert wird. (Zur Verhütung der Verdampfung des Elektrolyten wird die Oberfläche des letzteren mit einer dünnen Olschicht bedeckt).

Mit der Erhöhung der Stromdichte vergrößern sich auch die Joulesche Wärme und die Temperaturdifferenz zwischen dem Elektrolyt und der umgebenden Luft. Diese Abhängigkeit ist in Bild 7 auf Grund der Angaben von *Addicks* graphisch dargestellt. In Tafel 23 ist der Dampfverbrauch für die Erwärmung des Elektrolyten bis auf 55° C in Abhängigkeit von der Stromdichte angeführt.

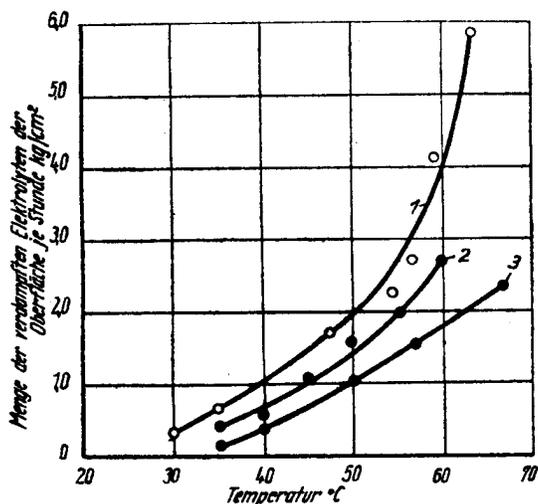


Bild 8. Abhängigkeit der verdampfenden Elektrolytmenge von der Temperatur

IV. Berechnung der technischen Elektrolyseprozesse

Die Menge des verdampften Wassers (in kg/m^2 Oberfläche in einer Stunde) bei verschiedenen Temperaturen des Elektrolyten (bei einer Zusammensetzung des Elektrolyten von 18% H_2SO_4 und 12% CuSO_4) ist in Bild 8 angegeben. Die Kurve 1 entspricht den Versuchen, die ohne eine Schutzölschicht durchgeführt waren, die Kurve 2 den Versuchen beim Ölverbrauch von $4,9 \text{ g/m}^2$ Oberfläche des Elektrolyten und die Kurve 3 den Versuchen mit einer Schutzölschicht von $9,8 \text{ g/m}^2$.

Das Rühren des Elektrolyten und die Zirkulationsgeschwindigkeit.

Neuerdings wird die Zirkulation des Elektrolyten nur durch Umrühren, das durch das Umwälzen der Lösung hervorgerufen wird, erzielt und nicht mit Hilfe eines Luftstromes, wie das früher der Fall war. Die Zirkulationsgeschwindigkeit hängt in der Hauptsache von der Stromdichte ab. Je größer die Stromdichte ist, desto intensiver muß die Zirkulation des Elektrolyten sein. Das ergibt sich aus Tafel 24, die die praktischen Erfahrungen mehrerer Werke darstellt.

Tafel 23

Dampfverbrauch für die Erwärmung des Elektrolyten

Stromdichte A/m^2	Dampfverbrauch auf 1 t Kupfer t
150	1,44
180	1,20
200	1,05
210	1,00
250	0,7

Tafel 24

Abhängigkeit

der Zirkulationsgeschwindigkeit des Elektrolyten von der Stromdichte

Werke	Stromdichte A/m^2	Geschwindigkeit der Zirkulation l/min in jedem Bad
Great-Folls	284	27
Takoma	215	20,5—22,5
Baltimore	205	20,5
Raritan	194	18,0
Kartered	188	18,0
Ontario	188	18,0
Hoboken	168	15,0
Kyschtymer-Werk	170	14,0

13. *Elektrorefinierung von Kupfer*

91

Abhängigkeit der Zirkulationsgeschwindigkeit.

Es muß bemerkt werden, daß die Zirkulationsgeschwindigkeit auch von der Konstruktion des Bades abhängt. Diese Geschwindigkeit muß ebenfalls nach der Zusammensetzung des Anolyten und des Katholyten (12) gewählt werden.

Auflösung der Anoden.

Mit der Auflösung der Anoden sind folgende technische Angaben eng verbunden: die Ausbeute an Schlamm, die Menge des Kupfers und der übrigen Metalle, die an der Anode aufgelöst, sich aber nicht auf der Kathode abgesetzt haben und nicht in den Schlamm überführt wurden, die Ausbeute an brauchbaren Kathoden, die Menge des Anodenrückstandes und die Verluste an Kupfer beim Vorgang der Elektrorefinierung.

Die Ausbeute an Schlamm hängt von der Zusammensetzung des Anodenkupfers und von der Verteilung der Beimischungen zwischen den Lösungen, dem Schlamm und der Kathode ab. In Tafel 25 ist die Verteilung der Komponenten der Anode zwischen der Lösung, dem Schlamm und der Kathode angegeben. Mit Hilfe dieser Tafel kann man leicht die Schlammausbeute bei der Elektrolyse des Kupfers mit einer beliebigen Zusammensetzung der Beimischungen bestimmen.

Tafel 25

**Verteilung der Komponenten
der Anode zwischen der Lösung, dem Schlamm und der Kathode**

Elemente	geht über, %		
	in die Lösung	in den Schlamm	in die Kathoden
Gold	—	98,5—99,0	1,0—1,5
Silber	—	97,0—98,0	2,0—3,0
Kupfer	1,93	0,07	98,0
Selen und Tellur	—	98,0—99,0	1,0—2,0
Blei	—	95,0—99,0	1,0—5,0
Nickel	75,0	10,0	15,0
Arsen	60,0	20,0	20,0
Antimon und Zinn	20,0	50,0—60,0	20,0—30,0
Schwefel	—	95,0—97,0	3,0—5,0
Eisen	75,0	5,0—15,0	10,0—20,0
Zink	93,0	4,0	3,0
Aluminium	75,0	20,0	5,0
Silicium	—	100,0	—
Wismut	—	80,0	—

Die Menge der Beimischungen und des Kupfers, die sich in der Lösung sammelt (aber an der Kathode nicht abgesetzt wird), kann auch mit Hilfe der Tafel 25 berechnet werden.

Mit Erhöhung der Temperatur erhöht sich auch die Auflösungsgeschwindigkeit der Beimischungen. Dieser Umstand hat eine besondere Bedeutung für das Kupfer. Im Laufe der Zeit vergrößert sich die Konzentration des Kupfers im Elektrolyt, wodurch die notwendige Beseitigung des Kupfers aus der Lösung oder in den Regenerationsbädern oder in der Kupfervitriolabteilung hervorgerufen wird.

Für grobe Berechnungen kann man annehmen, daß in der Lösung ungefähr 2% Kupfer und verschiedene Beimischungen vom Gewicht der aufgelösten Anoden verbleiben. Von diesen 2% entfallen bei den Ural-Werken auf den Anteil des Kupfers ungefähr 1,8 bis 1,9%.

Für genaue Berechnungen kann man die Angaben von *Addicks* benutzen, aus denen ersichtlich ist, daß die Korrosion des Kupfers nicht vom Säuregehalt des Elektrolyten abhängt, sondern in der Hauptsache von der Temperatur desselben (und auch von der Stromdichte). Die Ergebnisse der Versuche von *Addicks* sind in der Tafel 26 zusammengestellt.

Tafel 26

Menge des Kupfers,
das einer Korrosion in Abhängigkeit von der Temperatur unterliegt

Temperatur des Elektrolyten °C	Lösbarkeit des Kupfers in 24 Stunden auf 1 m ² der Anode g
35	8
52	20
56	25
60	30
77	60

Für die Berechnungen ist es bequemer, nicht die Angaben der Tafel 26 zu benutzen, sondern die Angaben aus dem Diagramm (Bild 9), das die Temperaturabhängigkeit der Lösbarkeit des Kupfers (in Prozenten der aufgelösten Anoden) angibt.

Ausbeute an Anodenrückständen

Die Ausbeute an Anodenrückständen wird in Prozenten vom Anodengewicht gemessen. Von diesem Standpunkt aus wäre es vorteilhafter, die Anoden dicker auszuführen und sie vollständiger aufzulösen, andererseits wird dadurch die Umsatzgeschwindigkeit des Kupfers in der Produktion verringert und außer-

13. *Elektrorefinierung von Kupfer*

93

dem mit der Auflösung des Kupfers der Widerstand des Bades erhöht sowie eine Gefahr des Abreißen der Anoden erzeugt.

Die wirtschaftlich vorteilhafte Ausbeute an Anodenrückständen wird durch das Verhältnis der Gesteungskosten der elektrolytischen Raffinierung der Anoden und der Feuerraffinierung mit nachfolgender Elektrolyse bestimmt.

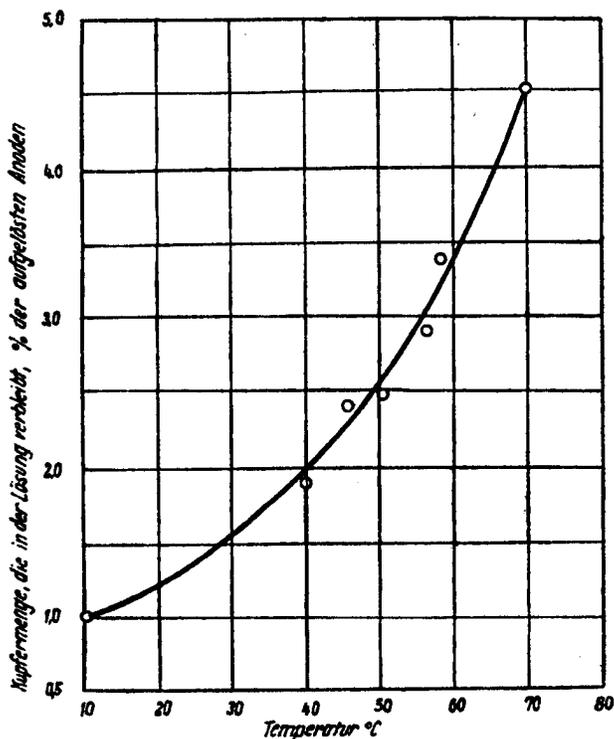


Bild 9. *Abhängigkeit der Löslichkeit des Kupfers von der Temperatur*

Durch praktische Erfahrungen in modernen Werken wurde im Durchschnitt die günstigste Ausbeute an Anodenrückständen mit 14 bis 16% vom Gewicht der eingetauchten Anoden festgestellt. In Tafel 27 ist die Ausbeute an Anodenrückständen in Gewichtprozenten der Anoden bei vielen Werken angegeben.

Tafel 27

Beispiele der Ausbeute an Anodenabfällen bei verschiedenen Werken

Werke	Ausbeute an Abfällen in % vom Gewicht der Anoden
Kyschtymer Werk	15,5
Leningrader Werk	14,0—15,5
Moskauer Molotow-Werk	14,0
Takomer	15,0
Baltimore	16,0
Maurer	15,0
Katered	14,0
L-Pasow	13,5
Treil	20,0

Ausbeute an brauchbaren Kathoden

In den sowjetischen Werken beträgt die Ausbeute an brauchbaren Kathoden ungefähr 85% vom Gewicht des Anodenkupfers. Die amerikanischen Werke geben uns eine Ausbeute an brauchbaren Kathoden in Höhe von 82 bis 83% wegen Fehlens einer zweifachen Beschickung mit Anoden (Ersparnis an Arbeitskraft) an.

Verluste an Kupfer

Die Verluste an Kupfer betragen in den modernen Werken 0,05 bis 0,1% vom zu verarbeitenden Anodengewicht.

Stromausbeute

Die Stromausbeute an Metall beträgt gewöhnlich 92%, in gut ausgerüsteten Werken bis zu 94 bis 95%. In den sowjetischen Werken erzielten die Stachanowarbeiter eine Ausbeute von 95 bis 97%. Die Ursachen, die die Stromausbeute verringern, sind folgende: 1. Stromverluste durch Erdung (0,5 bis 2%); 2. Kurzschlüsse als Ergebnis der Bildung von Dendriten an den Kathoden (diese können die Stromausbeute im ungünstigsten Falle bis um 10% verringern); 3. Auflösung der Kathode im Elektrolyt (2 bis 3%); 4. schädliche elektrische Ströme im System der Bäder; 5. Nebenreaktionen (Ausscheidung von Wasserstoff, Vorhandensein von Ferrisulfat im Elektrolyt).

Stromdichte

Die Stromdichte wird durch technologische und wirtschaftliche Bedingungen bestimmt. Die Bestimmung der wirtschaftlichen Stromdichte gestattet nicht nur, diese festzulegen, sondern zeigt auch die erwünschten Änderungen des technologischen Vorganges bei den produzierenden Werken zwecks Verringerung der Selbstkosten der Verarbeitung auf.

13. *Elektrorefinierung von Kupfer*

95

Die wirtschaftlichste Stromdichte kann man nach der Methode der Selbstkostenkalkulation der Verarbeitung bei verschiedenen Stromdichten oder nach den Formeln von *Nüßbaum* und Prof. *Awajew* bestimmen.

Bei den Uralschen Elektrolytwerken beträgt die wirtschaftlichste Stromdichte 200 bis 250 A/m², bei den ausländischen Werken 170 bis 190 A/m². Bei den Werken, die über eine billige elektrische Energie verfügen, erhöht sich die Stromdichte bis auf 250 A/m². Die größte Stromdichte wird in dem Werk Great-Folls angewandt (269 bis 284 A/m² und infolge sehr billiger elektrischer Energie sogar bis zu 430 A/m²).

Außer den wirtschaftlichen Faktoren spielt bei der Auswahl der Stromdichte auch die Reinheit des raffinierten Kupfers eine Rolle. Diese Abhängigkeit ist aus Tafel 28 ersichtlich.

Tafel 28
Zusammenhang zwischen der Reinheit des Kupfers und der Stromdichte

Kupfergehalt in den Anoden %	Zulässige Stromdichte nicht höher als A/m ²
97 — 96	85—90
98 — 99	100—120
99,0—99,3	120—130
99,5—99,8	200—400

Stromstärke

In den modernen Werken ist man bestrebt, die Produktivität des Bades zu erhöhen, indem man die Kathodenoberfläche und folglich auch die Stromstärke vergrößert. Früher betrug die Stromstärke in jedem Bad 2000 bis 3000 A, dagegen beträgt sie heute 7000 bis 10000 A und bei den modernsten Werken bis zu 12000 A, ja sogar bis zu 18000 A.

Widerstand und Spannungsabfall je Wanne

Der Spannungsabfall in der Wanne wird nach folgender Formel berechnet:

$$E_B = IR + E_A - E_K + E_r,$$

wo IR der Spannungsabfall im Elektrolyt,
 $E_A - E_K$ die Differenz zwischen dem Anoden- und dem Kathodenpotential (im gegebenen Fall die Differenz, die durch die Konzentrationspolarisation hervorgerufen wird),
 E_r der Spannungsverlust in den Kontakten und in den Leitungen des Bades (einschließlich des Verlustes im Schlamm)

ist.

Der spezifische Widerstand des Elektrolyten wird nach der Methode von *Skowronski* bestimmt, und nach dem spezifischen Widerstand wird auch der

Gesamtwiderstand des Bades in Abhängigkeit von den Abmessungen sowie von der Anzahl der Elektroden ermittelt.

Die Konzentrationspolarisation ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur, von der Stromdichte und vom Kupfergehalt im Elektrolyt (sowie auch in Abhängigkeit von den Zusätzen an Kolloiden). Diese Abhängigkeiten sind in den Tafeln 14, 15 und 16 angegeben.

Der Widerstand des Schlammes ist sehr schwer zu erfassen. Im Laufe der Elektrolyse fällt der Schlamm auf den Boden des Bades. Näherungsweise kann man den Widerstand des Schlammes in Höhe von 6 bis 9% vom Gesamtwiderstand des Bades annehmen.

Der Spannungsabfall in den Kontakten beträgt bei den modernen, verbesserten Schaltungssystemen (*Whitehad, Baltimore*) 10 bis 15% vom gesamten Spannungsabfall im Bad.

Das Beispiel einer Energiebilanz des Bades auf Grund von Angaben von *Gajew* und *Jessin* [12] ist in Tafel 29 angeführt.

Tafel 29

Beispiel einer Energiebilanz eines Bades

	Spannungsabfall V	Verteilung des Spannungsabfalls im Bad, %
Spannungsabfall im Elektrolyten	0,23850	80,5
Polarisation	0,01597	5,3
Spannungsabfall im Schlamm	0,02025	6,7
Kathoden	0,00247	0,8
Anoden	0,00090	0,3
Kathodenstangen	0,00832	2,9
Kontakt Kathoden-Stange	0,00700	2,4
Kontakt Anoden-Schiene	0,00058	0,2
Kontakt Anoden-Stange	0,00239	0,9
Insgesamt	0,296	100

Der Gesamtwiderstand des Bades beträgt 0,000132 Ohm bei einer Stromstärke von 2250 A je Bad

Energieverbrauch

Der Energieverbrauch wird gewöhnlich in Kilowattstunden auf eine Tonne des Kathodenkupfers angegeben. In erster Linie üben die Stromdichte und der Widerstand des Bades Einfluß auf den Energieverbrauch aus. Mit der Vergrößerung der Stromdichte erhöht sich auch der Spannungsabfall je Bad, folglich also

13. Elektroraffinierung von Kupfer

97

auch der Energieverbrauch. Der Energieverbrauch beträgt gewöhnlich 250 bis 350 kWh auf eine Tonne Kupfer, und nur in alten Anlagen erhöht sich der Energieverbrauch bis auf 400 kWh je 1 Tonne. In den modernen Werken ist der Energieverbrauch sogar unter 250 kWh. Die Senkung des Energieverbrauchs wird durch die Erhöhung der Temperatur des Elektrolyten, durch die Reinheit der Kontakte, durch die Verringerung der Stromverluste, durch einen niedrigeren spezifischen Widerstand des Elektrolyten und durch das Annähern der Elektroden begünstigt.

Beispiel 62: Es soll die Arbeitsspannung eines Bades auf einem Raffinierwerk bestimmt werden. Im Bad sind 31 Kathoden in der Abmessung 885 mal 860 mm vorhanden, die Entfernung zwischen den Elektroden ist 43 mm, die Stromstärke im Bad beträgt 7500 A, die Temperatur 50° C. Der Elektrolyt hat folgende Zusammensetzung (in g je Liter): 31,7 Cu, 164,6 H₂SO₄, 10,96 Ni, 0,513 Fe, 1,68 Al, 1,24 As, 0,585 Zn.

Lösung: Wir bestimmen zunächst den spezifischen Widerstand des Elektrolyten nach der Methode von *Skowronski*. Zuerst führen wir eine Korrektur für den Schwefelsäuregehalt in bezug auf das Arsen ein: 1 g/l As — 0,66 g/l H₂SO₄, 1,24 g/l As — X:

$$X = \frac{0,66 \cdot 1,24}{1} = 0,82 \text{ g/l.}$$

Der tatsächliche Gehalt an Schwefelsäure beträgt 164,6 — 0,8 = 163,8 g/l.

Wir bestimmen jetzt den Widerstand der Schwefelsäure bei 50° C:

$$R_1 = R_0 \frac{103,6}{100},$$

wo R_0 der Widerstand der Säure 150 g/l bei 55° C, der 1,364 Ohm beträgt, ist. Wir führen noch eine Berichtigung für die Konzentration der Säure ein:

$$\begin{aligned} R_2 &= R_1 \frac{95,05 - 3,4 \cdot 0,495}{100} = R_1 \frac{95,05 - 1,68}{100} = \\ &= R_1 \frac{93,37}{100} = R_0 \frac{103,6 \cdot 93,37}{100 \cdot 100}. \end{aligned}$$

$$R_{\text{Cu}} = 100 + 0,657 \text{ Cu} = 100 + 0,657 \cdot 31,7 = 120,8 \Omega;$$

$$R_{\text{Ni+Zn}} = 100 + 0,766 (10,96 + 0,585) = 108,8 \Omega;$$

$$R_{\text{Fe}} = 100 + 0,818 \text{ Fe} = 100 + 0,818 \cdot 0,513 = 100,4 \Omega;$$

$$R_{\text{As}} = 100 + 0,0725 \text{ As} = 100 + 0,0725 \cdot 1,24 = 100,1 \Omega;$$

$$R_{\text{Al}} = 100 + 5^{11}) \Omega;$$

$$R = \frac{1,364 \cdot 103,6 \cdot 93,37 \cdot 120,8 \cdot 108,8 \cdot 100,4 \cdot 100,1 \cdot 105}{100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100} = 1,8350 \Omega,$$

11) Nach den Angaben von Prof. Baimakow erhöhen 1,68 g/l Al den Widerstand um 5%.

Folglich beträgt der Widerstand von 1cm^3 des Elektrolyten 1,835 Ohm. Der Widerstand der Elektrolytschicht zwischen den Elektroden beträgt:

$$R = \rho \frac{l}{F} = 1,835 \frac{4,3}{86 \cdot 88,5} = 0,00105 \Omega,$$

und die Leitfähigkeit dieser Elektrolytschicht ist:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{0,00105} = 950 \text{ Siemens}$$

Im Bad sind parallel 30 Elektrodenpaare geschaltet (60 Zwischenräume zwischen den Elektroden), die gesamte Leitfähigkeit des Bades ist der Summe der Leitfähigkeiten sämtlicher 30 Elektrodenpaare gleich:

$\rho_B = \rho \cdot 30 \cdot 2 = 950 \cdot 30 \cdot 2 = 57000 \text{ Siemens}$, und der Widerstand des Bades beträgt:

$$R_B = \frac{1}{\sigma_B} = \frac{1}{57000} = 0,0000176 \Omega.$$

Der Spannungsabfall im Elektrolyt ist:

$$E = IR = 0,0000176 \cdot 8500 = 0,150 \text{ V.}$$

Wir bestimmen jetzt die elektromotorische Kraft der Polarisation unter unseren Bedingungen: Temperatur 50°C , Stromdichte 170 A/m^2 , Konzentration des Kupfers $31,7 \text{ g/l}$. Die elektromotorische Kraft können wir mit $0,025 \text{ V}$ bei 50°C und bei 42 g/l Cu annehmen, und die Senkung des Kupfergehalts von 42 g/l bis auf $31,7 \text{ g/l}$, d. h. um 10 g/l , ergibt noch $0,005 \text{ V}$ (siehe Tafel 16). Insgesamt wird die elektromotorische Kraft der Polarisation $0,03 \text{ V}$ betragen.

Den Verlust im Kontakt und in den Leitern E_r kann man aus der Bilanz des Bades entnehmen. Den Spannungsabfall im Schlamm nehmen wir mit $0,03 \text{ V}$ und in den Leitern mit $0,025 \text{ V}$ an; der Spannungsabfall in den Kontakten beträgt nach den Angaben von *Baimakow* $0,04 \text{ V}$.

Insgesamt erhalten wir:

$$E_r = 0,03 + 0,025 + 0,04 = 0,095 \text{ V.}$$

Der gesamte Spannungsabfall im Bad beträgt demnach:

$$E_B = 0,150 + 0,03 + 0,095 = 0,275 \text{ V,}$$

und der Widerstand des Bades ist:

$$R_B = \frac{E_B}{I} = \frac{0,275}{8500} = 0,0000324 \Omega.$$

Beispiel 63: Technologische Berechnung einer Elektrolytabelle. Die jährliche Leistungsfähigkeit des Werkes beträgt 120 000 Tonnen Kathodenkupfer. Das Werk verarbeitet das Kupfer in folgender Zusammensetzung:

99,69000% Cu, 0,00820% Au, 0,13040% Ag, 0,01580% Fe,
0,12000% Ni, 0,00360% Zn, 0,00126% Sb, 0,00144% As,
0,01270% Se, 0,00130% Fe, 0,00950% Pb, 0,00260% Bi,
0,00120% S, 0,00200% SiO₂.

13. Elektroaffinierung von Kupfer

99

Die Selbstkosten für die elektrische Energie betragen 4,5 Kop. je 1 kWh. Die Anzahl der Arbeitstage im Jahr ist 360. Die durchschnittliche Anzahl der Arbeitsstunden ist mit 23,5 Stunden je 24 Stunden angenommen (da während der Beschickung und während der Entleerung des Bades nicht gearbeitet wird). Die Stromausbeute an Metall beläuft sich auf 0,96 und die unwiederbringlichen Verluste an Kupfer auf 0,07%.

Lösung: Bestimmung der Schlammmenge. Unter Benutzung der Tafel 25 und der Analyse des Anodenkupfers bestimmen wir die Menge und die Zusammensetzung des Schlammes.

Vom Gewicht der Anoden werden in den Schlamm folgende Mengen (in Prozenten ausgedrückt) übergehen:

Au	0,00820 · 0,99 = 0,00812
Ag	0,13040 · 0,975 = 0,12710
Se.	0,1270 · 0,985 = 0,01250
Te	0,00130 · 0,985 = 0,00128
Pb	0,00950 · 0,970 = 0,00922
Ni	0,12000 · 0,10 = 0,01200
Zn	0,00360 · 0,04 = 0,00014
Sb	0,00126 · 0,55 = 0,00069
As	0,00144 · 0,20 = 0,00029
Bi	0,00260 · 0,80 = 0,00208
SiO ₂	0,00200 · 1,00 = 0,00200
Fe	0,01580 · 0,10 = 0,00158
S	0,00120 · 1,00 = 0,00120
Gesamt	0,17820%

Insgesamt wird in den Schlamm an Beimischungen die Menge von 0,1782% vom Gewicht der Anoden übergehen.

Außerdem befindet sich im Schlamm, wie die praktischen Erfahrungen gezeigt haben, noch Kupfer in der Menge von etwa 0,07% vom Gewicht der Anoden. Folglich beträgt das volle Gewicht des Schlammes:

$$0,1782 + 0,07 = 0,2482\% \text{ vom Gewicht der Anoden.}$$

Wenn wir das Gesamtgewicht des Schlammes und das Gewicht jeder Beimischung im Schlamm kennen, können wir die Zusammensetzung des Schlammes bestimmen: 3,27% Au; 51,20% Ag; 5,04% Se; 0,52% Te; 3,71% Pb; 4,83% Ni; 0,06% Zn; 0,27% Sb; 0,12% As; 0,84% Bi; 0,81% SiO₂; 0,64% Fe; 0,47% S; 28,22% Cu.

Zur Vereinfachung ist bei der Berechnung angenommen, daß das im Schlamm in der Menge von 0,07% vom Anodengewicht enthaltene Kupfer, das bei der Verarbeitung des Schlammes gewonnen wird, die unwiederbringlichen Verluste an Kupfer (0,07% nach der Aufgabe) scheinbar ausgleicht. Außerdem sind die Verbindungsarten einiger Komponenten des Schlammes (Zink, Nickel, Eisen, Blei, Wismut), deren Gehalt nicht groß ist, nicht berücksichtigt worden.

IV. Berechnung der technischen Elektrolyseprozesse

Durch eine analoge Berechnung ermitteln wir noch die Menge der Beimischungen in der Lösung (in Gewichtsprozenten der Anode):

Ni	$0,12 \cdot 0,75 = 0,09000$
Zn	$0,00360 \cdot 0,93 = 0,00337$
Sb	$0,00126 \cdot 0,2 = 0,00025$
As	$0,00144 \cdot 0,6 = 0,00086$
Bi	$0,00260 \cdot 0,2 = 0,00052$
Fe	$0,0158 \cdot 0,75 = 0,01175$
Au, Ag, Se, Te, Pb, S N SiO ₂	keine
Gesamt	 0,10675%

Ferner wird das Kupfer infolge der Korrosion in die Lösung übergehen. Bei 55° C gehen 2,85% des Kupfers vom Gewicht der Anode (siehe Bild 9) in die Lösung über. Insgesamt werden $2,85 + 0,10675 = 2,95675\%$ vom Anodengewicht in die Lösung übergehen.

Jetzt bestimmen wir die Ausbeute an Kathodenkupfer. Folgende Beimischungen gehen in das Kupfer über (in Gewichtsprozenten der Anoden):

Au	$0,00820 \cdot 0,01 = 0,00008$
Ag	$0,13040 \cdot 0,025 = 0,00326$
Se	$0,01270 \cdot 0,015 = 0,00019$
Te	$0,00130 \cdot 0,015 = 0,00002$
Pb	$0,00950 \cdot 0,03 = 0,00028$
Ni	$0,12000 \cdot 0,15 = 0,01800$
Zn	$0,00360 \cdot 0,03 = 0,00011$
Sb	$0,00126 \cdot 0,25 = 0,00031$
As	$0,00144 \cdot 0,20 = 0,00029$
Fe	$0,01580 \cdot 0,15 = 0,00237$
Insgesamt	 0,02491%

Außerdem geht das Kupfer in die Kathoden über, und zwar in einer Menge von $99,69 - 0,07 - 2,85 = 96,77\%$.

Insgesamt beträgt das Gewicht des Kathodenkupfers $96,77 + 0,02491 = 96,7949\%$ vom Gewicht des Anodenkupfers.

Die Reinheit des Kathodenkupfers beträgt: $\frac{96,77}{96,7949} \cdot 100 = 99,974\%$

Die Bilanz der Stoffe (in Prozenten):

Kathodenkupfer	96,7949
Schlamm	0,2482
in der Lösung	2,9568

Insgesamt: 99,9999%

Für eine Tonne Kathoden benötigt man $\frac{1}{96,7949} = 1,033$ t Anoden.

13. *Elektrorefinierung von Kupfer*

101

Die tägliche Leistungsfähigkeit des Werkes (in bezug auf das Kathodenkupfer) beträgt:

$$m = \frac{M}{360} = \frac{120000}{360} = 333,3 \text{ t.}$$

Ein Ampere schlägt im Laufe einer Stunde auf einem m² 1,186 g Kupfer nieder, deswegen wird der Strom mit der Dichte D_K bei einer Stromausbeute η_i im Laufe von 24 Stunden auf einem m² die folgende Menge Kupfer niederschlagen: $1,186 \cdot \eta_i D_K \cdot 23,5$ g bei einer durchschnittlichen Arbeit des Bades von 23,5 Std. je 24 Std.

Elektrodenanzahl im Bad

Bei einer Leistungsfähigkeit von $m \cdot 10^6$ g Kupfer je 24 Std. wird die Fläche sämtlicher Kathoden aus folgender Formel berechnet:

$$F = \frac{m \cdot 10^6}{23,5 \eta_i D_K 1,186} = \frac{M \cdot 10,6}{360 \cdot 23,5 \eta D_K 1,186}$$

Bei dieser Berechnung nehmen wir die Stromdichte in der Höhe an, mit der die Werke unter analogen Betriebsbedingungen arbeiten. In den Werken des Uralgebietes beträgt die Stromdichte etwa 190 A/m². Wenn wir diese Stromdichte annehmen, dann erhalten wir:

$$F = \frac{120000 \cdot 10^6}{360 \cdot 23,5 \cdot 0,96 \cdot 190 \cdot 1,186} = \frac{1,2 \cdot 10^{11}}{1,83 \cdot 10^6} = 6,56 \cdot 10^4 \text{ m}^2.$$

Die Stromstärke je Bad wird nach der Größe der Anlage gewählt, dabei muß im Auge behalten werden, daß die kleinen Bäder im Betrieb nicht wirtschaftlich arbeiten. Die Stromstärke müssen wir so auswählen, daß wir eine Spannung, die der genormten Spannung (110 bis 120 V) nahe liegt oder das Vielfache von ihr erhalten. Die Anzahl der Bäder berechnen wir durch Division der Gesamtfläche der Kathoden durch die Fläche der Kathoden in jedem Bad:

$$N = \frac{F}{f},$$

Die Oberfläche der Kathoden im Bad und die Stromstärke sind außerdem auch durch eine andere Beziehung verbunden:

$$F = \frac{I}{D_K}.$$

Wenn wir diese beiden Gleichungen zusammenziehen, erhalten wir:

$$N = \frac{F D_K}{I}$$

oder

$$NI = F D_K = 6,56 \cdot 10^4 \cdot 190 = 1,246 \cdot 10^7.$$

Andererseits haben wir:

$$1,15 Ne = E,$$

wo E die Spannung des Stromkreises,

e der Spannungsabfall in jedem Bad,

1,15 der Koeffizient, der die Spannungsverluste in Schienen, Leitungen, Schalttafeln usw. berücksichtigt

ist.

Wir nehmen $e = 0,3$ V an, dann erhalten wir:

$$E = 0,3 \cdot 1,15 N = 0,345 N.$$

Jetzt wählen wir einen Gleichstromgenerator. Wenn der gewählte Generator eine Stromstärke $I = 10000$ A erzeugt, dann ist die Anzahl der Bäder:

$$N = \frac{FD_K}{I} = \frac{1,246 \cdot 10^7}{10^4} = 1246$$

und die Spannung beträgt dann: $E = 1246 \cdot 0,345 = 430$ V.

Die angenommene Höhe der Stromstärke I ist also günstig gewählt worden: Die Spannung im Stromkreis ist ein Vielfaches von 110 V. Deshalb kann die Stromstärke von 10000 A für jedes Bad beibehalten werden.

Ferner bestimmen wir die Oberfläche der Kathoden in jedem Bad:

$$f = \frac{I}{D_{\text{K}}} = \frac{10000}{190} = 52,6 \text{ m}^2.$$

Die Abmessungen der Kathode nehmen wir mit 900 (d_K) mal 950 mm (b_K) an, dann beträgt die Oberfläche jeder Seite der Kathode:

$$f_K = 0,9 \cdot 0,95 = 0,855 \text{ m}^2.$$

Die Anzahl der Kathoden im Bad müßte dem Quotienten bei der Division der Oberfläche sämtlicher Kathoden im Bad durch die volle Oberfläche jeder Kathode ($2f_K$) gleich sein. Da aber bei den zwei äußersten Kathoden je eine Seite nicht arbeitet, muß man zum Quotienten bei der Division noch eine Kathode zuschlagen, d. h., die Anzahl der Kathoden im Bad muß betragen:

$$n_K = \frac{f}{f_K} + 1 = \frac{52,6}{2 \cdot 0,855} + 1 = 30,75 + 1 \approx 32.$$

Die Anzahl der Anoden im Bad beträgt dann 31.

Gesamtzahl der Bäder

Weiter oben ist bereits annähernd die Anzahl der Bäder im Werk mit 1246 bestimmt worden. Die endgültige Gesamtzahl der Bäder wird unter Berücksichtigung der Bequemlichkeit der Verteilung und auch unter Berücksichtigung einer notwendigen Reserve bestimmt.

Die Amortisationsperiode eines Bades kann man mit 20 Jahren annehmen. Dann wird die Gesamtzahl der Bäder betragen:

$$1246 \left(1 + \frac{1}{20}\right) = 1309 \text{ Stück.}$$

13. *Elektrorefinierung von Kupfer*

103

Wir runden die Gesamtzahl der Bäder auf 1320 Stück ab, unterteilen sie in 44 Serien mit je 30 Bädern, von denen 42 Serien ununterbrochen arbeiten und 2 Serien als Reserve dienen.

Dann wird die Anzahl der ununterbrochen arbeitenden Bäder 30 mal 42 = 1260 Stück betragen, d. h. um 14 Bäder mehr, als nach der Vorberechnung bestimmt war.

Die Gesamtfläche der Kathoden in den Bädern wird ebenfalls größer sein als nach der Vorberechnung, und zwar um $(52,6 \cdot 1260) - 6,56 \cdot 10^4 = 6,63 \cdot 10^4 - 6,56 \cdot 10^4 = 0,07 \cdot 10^4 \text{ m}^2$.

Diese Differenz stellt eine unbedeutende Größe dar, deswegen können wir die berechnete Anzahl der Bäder auf 1260 belassen.

Bei der gewählten Stromdichte würde eine solche Anzahl der Bäder eine nur um $\frac{0,07 \cdot 10^4 \cdot 100}{6,56 \cdot 10^4} = 1\%$ größere Leistung liefern, oder bei der vorgeschriebenen

Leistungsfähigkeit wird die Stromdichte gegenüber der angenommenen Stromdichte um 1% kleiner sein (ungefähr 188 A/m²).

Die Spannung im Stromkreis wird dann betragen:

$$E = 0,345 \cdot 1260 = 435 \text{ V.}$$

Berechnung der Abmessungen des Bades

Zunächst berechnen wir die Dicke der Anode. In einem Bad wird in 24 Stunden die folgende Menge Kupfer niedergeschlagen:

$$\frac{m}{N} = \frac{333,3 \cdot 10^3}{1260} = 264,5 \text{ kg Kupfer.}$$

Diese Kupfermenge setzt sich auf $2(n_K - 1)$ Seiten der Kathoden ab, d. h., auf jeder Seite der Kathode setzen sich

$$\frac{264,5}{2(n_K - 1)} = \frac{264,5}{2 \cdot 31} = 4,27 \text{ kg Kupfer}$$

ab, und auf den mittleren Kathoden werden je $4,27 \cdot 2 = 8,54$ kg Kupfer geliefert, und zwar in 24 Stunden. Das Gewicht des an den Kathoden niedergeschlagenen Kupfers ist kleiner als das Gewicht der aufgelösten Anode, da ein Teil der Anode sich nicht unter der Einwirkung des Stromes auflöst, sondern infolge von Nebenreaktionen und der Korrosionswirkung des sauren Elektrolyten. Von 100 Gewichtsteilen der aufgelösten Anoden setzen sich an der Kathode nur $100 - C$ Teile Kupfer ab. Die Größe von $100 - C$ nehmen wir wie im vorhergehenden mit 96,795% an.

Dann beträgt die Auflösung jeder Anode in 24 Stunden:

$$\frac{8,54 \cdot 100}{100 - C} = \frac{8,54 \cdot 100}{96,795} = 8,82 \text{ kg.}$$

Wenn wir die Anodenperiode mit 27 mal 24 Stunden annehmen, werden sich im Laufe dieser Periode von der Anode $8,82 \cdot 27 = 238,1$ kg auflösen.

Bei der Elektrolyse wird nicht die ganze Anode aufgelöst. Die Menge des Anodenrückstandes schwankt nach den Literaturangaben im Durchschnitt zwischen 12 bis 14 % und erhöht sich sogar bis auf 16 bis 17 %. In den sowjetischen Werken ist die Ausbeute an Anodenrückständen überhaupt kleiner als bei den amerikanischen Werken, und bei einer sorgfältigen Arbeit könnte die Ausbeute leicht bis auf 10 % gesenkt werden. In unserer Berechnung wollen wir die Ausbeute an Rückständen mit 12 % annehmen, was wir auch bei einer Verwendung von homogenen Anoden und bei einer Verkleinerung der Höhe der Osen erzielen können. Dann beträgt das Gewicht der Anode

$$W = \frac{238,1}{0,88} = 270 \text{ kg.}$$

Das Gewicht der Anodenösen beträgt gewöhnlich 4,5 bis 5 % vom Gewicht der Anode. Dann wird das Gewicht der in das Elektrolyt eingetauchten Anode 270 mal 0,95 = 256,5 kg betragen.

Bei einem spezifischen Gewicht des Kupfers von 8,8 wird der Teil der Anode, der in den Elektrolyten eingetaucht ist, einen Umfang von $\frac{256,5}{8,8} = 29,1 \text{ dm}^3 = 29\,100 \text{ cm}^3$ aufweisen.

Unter der Berücksichtigung, daß die Abmessungen der Anode kleiner sind als die entsprechenden Abmessungen der Kathode, und zwar um 5 %, erhalten wir:

$$d_A = 0,95 d_K = 0,95 \cdot 0,9 = 0,855 \text{ m;}$$

$$b_A = 0,95 b_K = 0,95 \cdot 0,95 = 0,9025 \text{ m.}$$

Die Fläche der Anode beträgt:

$$f_A = 0,95^2 f_K = 0,9025 \cdot 0,855 = 0,772 \text{ m}^2.$$

Jetzt bestimmen wir die Dicke der Anode:

$$\delta_A = \frac{291000}{7720} = 37,7 \text{ mm.}$$

Die Entfernung von den Kanten der Kathode bis zu den Wänden des Bades nimmt man gewöhnlich mit 50 bis 60 mm an. Wir wählen 5,5 cm. Dann ist die Breite des Bades $d_B = d_K + 2 \cdot 5,5 = 90 + 11 = 101 \text{ cm}$. Die Tiefe des Bades setzt sich aus der Länge (Höhe) der Kathode (b_K) und aus der Entfernung von der unteren Kante der Kathode bis zum Boden des Bades zusammen. Die Entfernung von der unteren Kante der Kathode bis zum Boden des Bades ändert sich von 80 bis zu 180 mm je nach Gehalt an Edelmetallen im Anodenkupfer. Diese Entfernung nehmen wir mit 150 mm an. Dann ist die Tiefe des Bades:

$$h_B = b_K + 15 = 95 + 15 = 110 \text{ cm,}$$

und der Querschnitt des Bades wird dann 1,01 mal 1,1 = 1,11 m² betragen.

13. Elektroaffinierung von Kupfer

105

Für die Bestimmung der Länge des Bades müssen wir die Entfernung zwischen der Kathode und der Anode festlegen. In der letzten Zeit ist man bestrebt, zwecks Einsparung elektrischer Energie diese Entfernung zu verkleinern, da, je kleiner diese Entfernung ist, desto kleiner auch der Widerstand des Elektrolyten, der als die Hauptursache des Energieverbrauches erscheint, sein wird. Neuerdings ist man bemüht, die Entfernung zwischen den Elektroden bis auf 36 bis 48 mm zu verkleinern. Die Arbeit der Stachanowarbeiter im Werk in Pyschmin, die diese Entfernung bis auf 34 mm verringert haben, bietet weitere Möglichkeiten einer noch größeren Annäherung der Elektroden. In der vorliegenden Berechnung nehmen wir die Entfernung zwischen den Elektroden mit $l = 35$ mm an. Die Dicke der Anode ist 37,7 mm, die Dicke der Kathode 0,6 mm (annähernd), und die Entfernung zwischen der äußersten Kathode bis zur Stirnwand des Bades beträgt 150 mm. Folglich erhalten wir die Länge des Bades durch Addition der resultierenden Dicke von 31 Anoden und 32 Kathoden, der Gesamtlänge der Zwischenräume zwischen den 62 Elektroden und der Entfernungen zwischen den äußersten Kathoden bis zu den Wänden des Bades:

$$L = 31 \cdot 3,77 + 32 \cdot 0,06 + 62 \cdot 3,5 + 2 \cdot 1,5 = 365,7 \text{ cm} \approx 3,7 \text{ m.}$$

Das Volumen des Bades, das mit Elektrolyt gefüllt ist, beträgt:

$$V = Ldb = 3,7 \cdot 1,1 \cdot 1,01 = 4,08 \text{ m}^3.$$

Das Bad wird mit dem Elektrolyt auf 85 bis 90% gefüllt. Wir nehmen den Auffüllungskoeffizienten des Bades mit 0,875 an, dann wird das volle Volumen des Bades betragen:

$$V_1 = \frac{V}{0,875} = \frac{4,08}{0,875} = 4,7 \text{ m}^3.$$

Wir bestimmen jetzt das Volumen des Elektrolyten im Bad. Das Volumen des Elektrolyten ist dem Volumen des Bades unter Abzug des von den Elektroden eingenommenen Volumens gleich:

$$\begin{aligned} V_E &= V_B - V_K - V_A = 4,08 - 0,9 \cdot 0,95 \cdot 0,0006 \cdot 32 \\ &\quad - 0,855 \cdot 0,9025 \cdot 0,0377 \cdot 31 = 4,08 - 0,017 - 0,901 = 3,16 \text{ m}^3. \end{aligned}$$

Zusammensetzung des Elektrolyten, dessen Temperatur und Widerstand

Zwecks Verringerung des Widerstandes des Elektrolyten wird der Schwefelsäuregehalt in ihm erhöht und der Kupfergehalt verringert. Auf Grund der Angaben der modernen Praxis nehmen wir folgende Gehalte im Elektrolyten an: 190 g/l H_2SO_4 und 30 g/l Cu. Die Temperatur des Elektrolyten soll 55° C betragen.

Den Widerstand des Elektrolyten berechnen wir nach der Methode von Skowronski. Dabei erhalten wir:

$$\begin{aligned} R_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= 84,23\%; \\ R_{\text{Cu}} &= 100 + 0,657 \cdot 30 = 119,7\%. \end{aligned}$$

Bei normaler Arbeit der Abteilung muß man das Vorhandensein einer bestimmten Menge Verunreinigungen im Elektrolyten berücksichtigen. Wir nehmen an, daß aus dem Kupfer der üblichen sowjetischen Zusammensetzung ein Elektrolyt mit einem Gehalt von 10 g/l Ni, 3 g/l Fe und 1,5 g/l As erzeugt wird. Dann erhalten wir:

$$R_{\text{Ni}} = 100 + 0,766 \cdot 10 = 107,66\%;$$

$$R_{\text{Fe}} = 100 + 0,818 \cdot 3 = 102,95\%;$$

$$R_{\text{As}} = 100 + 0,0725 \cdot 1,5 = 101,09\%;$$

$$R = 1,364 \frac{84,23 \cdot 119,7 \cdot 107,66 \cdot 102,95 \cdot 101,09}{100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100} = 1,364 \cdot 1,13 = 1,542 \Omega.$$

Da im Elektrolyt noch andere von uns nicht berücksichtigte Beimischungen vorhanden sind: Aluminium, Wismut, Chlor und Antimon, vergrößern wir zur Abrundung den spezifischen Widerstand des Elektrolyten ungefähr um 5%, d. h. bis auf 1,62 Ω/cm^3 .

Der Widerstand von 1 m³ des Elektrolyten beträgt:

$$\rho = \frac{1,62 \cdot 100}{100 \cdot 100} = 0,0162 \Omega/\text{m}^3.$$

In der Annahme, daß der Strom im mittleren Querschnitt des Elektrolyten, der zwischen der Kathode und der Anode eingeschlossen ist, fließt, können wir diesen Querschnitt wie folgt berechnen:

$$\frac{0,95 \cdot 0,9 + 0,9025 + 0,855}{2} = 0,8135 \text{ m}^2.$$

Im Bad sind bei 31 Anoden und 32 Kathoden insgesamt 62 Zwischenräume vorhanden, folglich beträgt der gesamte Querschnitt des Elektrolyten, durch den der Strom fließen wird: 0,8135 · 62 = 50,42 m². Die Entfernung zwischen den Elektroden haben wir mit 35 mm angenommen, deswegen ist der Widerstand des Elektrolyten im gesamten Bad:

$$R = \frac{\rho l}{F} = \frac{0,0162 \cdot 0,035^{12})}{50,42} = 0,00001125 \Omega.$$

Widerstand des Bades.

Der Widerstand des Bades setzt sich aus dem Widerstand des Elektrolyten, dem Widerstand des Schlammes, dem Widerstand der Kathodenstangen, der elektromotorischen Kraft, der Polarisation und aus dem Widerstand der Kontakte zusammen:

a) Der Widerstand des Schlammes beträgt gewöhnlich (im Durchschnitt) 10 bis 15% vom Gesamtwiderstand des Schlammes und des Elektrolyten. Der Widerstand des Schlammes läßt sich nicht genau erfassen, er hängt in hohem Maße da-

12) Sämtliche Abmessungen in Metern.

13. *Elektrorefinierung von Kupfer*

107

von ab, wie oft die Anoden geputzt werden, von der Zusammensetzung des Kupfers, von der Temperatur des Elektrolyten usw.

Näherungsweise wollen wir für die Berechnung den Widerstand des Schlammes mit 15% vom Gesamtwiderstand des Schlammes und des Elektrolyten annehmen, da unser Elektrolyt einen sehr geringen Widerstand besitzt.

$$\frac{0,00001125 \cdot 15}{85} = 0,000001985 \Omega.$$

b) Widerstand der Kathodenstangen: Die Anzahl der Kathodenstangen im Bad beträgt 32. Durch das Bad fließt ein Strom von 10000 A. Da die Elektroden im Bad parallel geschaltet sind, fließt durch jede Stange ein Strom von

$$i = \frac{I}{n_K} = \frac{10000}{32} = 312,5 \text{ A.}$$

Bei einer zulässigen Belastung von 0,8 A/mm² muß der Querschnitt der Stange wie folgt sein: 312,5 : 0,8 = 391 mm².

Näherungsweise kann man die Länge der Stange für ein Bad von 1 m Breite mit 1,25 m annehmen.

Der Widerstand einer Stange beträgt:

$$r_1 = 0,0175 \frac{1,25}{391} = 0,0000561 \Omega \text{ bei } 15^\circ \text{C.}$$

Die Temperatur der Stange, die sich unter Strombelastung über dem heißen Elektrolyt befindet, kann man mit 40° C annehmen, dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} r_t &= r_{15} [1 + \alpha (t - 15)] = 0,0000561 (1 + 0,004000 \cdot 25) \\ &= 0,0000561 \cdot 1,10 = 0,0000617 \Omega. \end{aligned}$$

Der Widerstand von 32 parallelgeschalteten Kathodenstangen beträgt dann:

$$r_K = \frac{r_t}{32} = \frac{0,0000616}{32} = 0,00000193 \Omega.$$

c) Die elektromotorische Kraft der Polarisation entnehmen wir aus Tafeln 14, 15, 16; bei einer Stromdichte von 190 A/m² und einer Temperatur des Elektrolyten von 55° C, bei einem Kupfergehalt von 30 g/l und einem Schwefelsäuregehalt von 190 g/l kann man die elektromotorische Kraft der Polarisation mit 0,04 V annehmen, was bei einer Stromstärke von 10000 A einem Widerstand von 0,000004 Ohm entspricht.

d) Widerstand der Kontakte: Nach den Angaben von *Gajew* und nach dem Projekt des Pyschminsker Werkes beträgt der Widerstand der Kontakte (Kathodenösen, Kathodenstange) zuzüglich des Widerstandes an der Befestigungsstelle der Ösen an der Kathodentafel 0,0000492 Ohm und für das ganze Bad:

$$0,0000492 : 32 = 0,00000154 \Omega.$$

108

IV. Berechnung der technischen Elektrolyseprozesse

Der Kontakt: Anode — Stange hat einen Widerstand von 0,0000756 Ohm und für das ganze Bad:

$$0,0000756 : 31 = 0,00000244 \Omega.$$

Der Widerstand der Kontakte in einem Bad beträgt:

$$0,00000154 + 0,00000244 = 0,00000398 \Omega.$$

Bei der Berechnung des Widerstandes der Kontakte wurde vorausgesetzt, daß ein verbessertes System von Kontakten (Whitehad-Kontakte) verwendet wird.

Der Gesamtwiderstand des Bades (in Ohm) beträgt:

Elektrolyt	0,00001125
Polarisation	0,00000400
Kathodenstangen	0,00000193
Schlamm	0,000001985
Kontakte	0,00000398

insgesamt 0,000023145 Ω .

So groß ist der Widerstand der mittleren V-Linie des Bades. Das äußerste Bad mit einer Bordschiene hat einen größeren Widerstand. Der Querschnitt der Bordschiene beträgt: $\frac{10000}{0,8} = 12500 \text{ mm}^2$ bei einer Länge von 4,2 m, die Temperatur der Schiene ist 55° C. Der Widerstand der Schiene bei 15° C beträgt:

$$R_{15} = \rho \frac{l}{F} = 0,0175 \frac{4,2}{12500} = 0,00000574 \Omega,$$

und bei 50° C

$$R_{50} = 0,00000574 (1 + 0,004 \cdot 35) = 0,00000574 \cdot 1,14 = 0,00000654 \Omega.$$

Der Widerstand dieses Bades beträgt dann:

$$0,000023145 + 0,00000654 = 0,000029795 \Omega.$$

Der Widerstand des Bades, der auf 1 m³ des Bades entfällt, beträgt:

$$0,000023145 \cdot 4,18 = 0,000095 \Omega.$$

Dagegen ist der Widerstand, der auf 1 m² der Kathodenoberfläche im Bad entfällt, wie folgt:

$$0,000023145 \cdot 52,6 = 0,001220 \Omega.$$

Derartig niedrige Zahlenwerte des Widerstandes des Bades auf 1 m³ des Volumens und auf 1 m² der Kathodenfläche werden durch den kleinen Zwischenraum zwischen den Elektroden, durch einen niedrigen Widerstand des Elektrolyten und durch die Verwendung von verbesserten Kontakten erreicht.

13. Elektroraffinierung von Kupfer

109

Bestimmung der wirtschaftlichen Stromdichte

Die wirtschaftlich günstigste Stromdichte kann nach der Formel von Professor *Awajew*, nach den Formeln von *Nüsbaum* oder nach der Kalkulationsmethode bestimmt werden.

Um die Richtigkeit der von uns gewählten Stromdichte zu prüfen, wollen wir die Berechnung nach der Formel von *Awajew*, und zwar in ihrer unveränderten Form, sowie nach der Formel, die das Verhalten der edlen Metalle berücksichtigt, durchführen.

Die vorteilhafteste Stromdichte wird nach *Awajew* aus folgender Formel bestimmt:

$$i = \sqrt{\frac{10(ap_1 + dp_2) + 10(b + c)p_3}{f^2 r h k}}$$

wo *a* die vollen Kosten für 1 m³ Bad ohne die Elektroden und ohne den Elektrolyten (in der Praxis beträgt diese Zahl für Betonbäder etwa 350 Rubel¹³⁾ sowie für Holzbäder, die mit Blei beschlagen sind, 600 bis 900 Rubel),

b die Kosten für 1 m³ des Elektrolyten,

c der Wert des Kupfers in den Anoden und Kathoden auf 1 m³ des Bades,

d die Kosten der Räume auf 1 m³ des Bades (gewöhnlich entfallen auf 1 m³ des Bades 2,6 m² der Werksfläche oder 25 bis 35 m³ des Gebäudes. Die Kosten für 1 m³ des Gebäudes mit der sich auf etwa Ausrüstung belaufen 20 bis 30 Rubel),

f die Fläche der Kathoden auf 1 m³ des Bades (gewöhnlich beträgt diese Fläche 6 bis 12, erreicht jedoch bei den neueren Werken 16^{1/2} — Werk Karteret —),

k die Kosten für 1 kWh Elektroenergie,

*p*₁ 1. Amortisation des Bades in Prozenten von aufgewandten Kapitalinvestitionen, die gewöhnlich 10% betragen,

2. Rückstellungen für die Generalreparatur und für die laufende Instandsetzung sowie für die Wartung des Bades, gewöhnlich 5 bis 11%,

*p*₂ Amortisation des Gebäudes 10%, Wartung und Instandsetzung 4 bis 6%,

*p*₃ Tilgung in Prozenten vom Wert des Kupfers und der Lösung, die sich in der noch nicht beendeten Produktion befinden, bezogen auf 1 m³ des Bades (diese Zahl hängt von der Stromdichte ab; bei 180 A/m² beträgt der Metallumsatz 25 Tage, die Größe von *p*₃ schwankt zwischen 6 und 12%),

h Zahl der Arbeitsstunden der Anlage im Jahr,

r der Widerstand von 1 m³ des Bades

15t.

13) Bei der Berechnung sind die Preise der Jahre 1926 bis 1927 angenommen.

110

IV. Berechnung der technischen Elektrolyseprozesse

Wir wollen jetzt einige dieser Zahlenwerte für unsere Berechnung bestimmen:

1. c — die Kosten der Elektroden in 1 m^3 des Bades.

Das Anodengewicht im Bad beträgt:

$$\frac{270 \cdot 31}{1000} = 8,37 \text{ t.}$$

Das Volumen des Bades ist $4,08 \text{ m}^3$.

Das Gewicht des Anodenkupfers, das auf 1 m^3 des Bades entfällt, beträgt:

$$\frac{8,37}{4,08} = 2,050 \text{ t.}$$

Die Kosten einer t Anodenkupfer belaufen sich auf 908 Rubel. Der Wert des Anodenkupfers in 1 m^3 des Bades beträgt:

$$2,05 \cdot 908 = 1862 \text{ Rubel.}$$

Das Gewicht der Kathodenplatte mit Lösen kann man mit 5 kg annehmen, dann ist das Gewicht des Kathodenkupfers im Bad:

$$\frac{5 \cdot 32}{1000} = 0,16 \text{ t.}$$

Der Wert der Kathoden, bezogen auf 1 m^3 des Bades, ist:

$$\frac{0,16 \cdot 1000}{4,08} = 39 \text{ Rubel.}$$

Der Wert der Elektroden im Bad beträgt:

$$1862 + 39 = 1901 \text{ Rubel.}$$

2. f — Kathodenfläche (m^2), die auf 1 m^3 des Bades entfällt, beträgt:

$$\frac{52,6}{4,08} = 12,90 \text{ m}^2.$$

3. r — Der Widerstand von 1 m^3 des Bades beträgt in unserem Falle $0,000095 \text{ Ohm}$.

4. p_1 — Rückstellungen für die Amortisation des Bades und für das im Bau investierte Kapital.

Die Lebensdauer des Bades ist 20 Jahre, dann beträgt die Amortisation 5% , die Rückstellungen für das Kapital belaufen sich auf 6% , und für die Instandsetzung der Bäder nehmen wir 2% an. Insgesamt erhalten wir $p_1 = 5 + 6 + 2 = 13\%$.

5. p_2 — Rückstellungen für die Amortisation des Gebäudes und für das Kapital betragen $2,7 + 6,0 = 8,7\%$.

6. p_3 — Die Tilgung der Kosten des Metalls und der Lösung, die sich in der noch nicht beendeten Produktion befinden, wird mit 8% angenommen.

7. b — Die Kosten des Elektrolyten in 1 m^3 des Bades:

Auf 1 m^3 des Bades entfallen $\frac{3,16}{4,08} = 0,78 \text{ m}^3$ des Elektrolyten.

13. *Elektrorefinierung von Kupfer*

111

In diesem Volumen sind bei einem Kupfergehalt von 30 g/l an Kupfervitriol:

$$\frac{30 \cdot 259,65 \cdot 0,78}{63,57 \cdot 1000} = 0,0958 \text{ t}$$

und an Schwefelsäure:

$$\frac{190 \cdot 0,78}{1000} = 0,1482 \text{ t}$$

enthalten.

Die Kosten für 1 t Kupfervitriol betragen 680 Rubel 21 Kop. und für 1 t Schwefelsäure 107 Rubel 90 Kop.

Die Kosten für 0,78 m³ des Elektrolyten betragen:

$$0,0956 \cdot 680,21 + 0,1482 \cdot 107,9 = 81 \text{ Rubel};$$

8. *d* — Der Wert der Räumlichkeiten bezogen auf 1 m³ des Bades:

Beim Pyschminkser Werk betrug der Wert von 1 m³ des Gebäudes 11 Rubel 61 Kop. Auf 1 m³ des Bades entfallen 35 m³ des Gebäudes, d. h. $d = 11,61 \cdot 35 = 406$ Rubel 35 Kop.

9. *a* — die Kosten von 1 m³ des Bades betragen auf dem Pyschminkser Werk 182 Rubel 33 Kop.

10. *b* — Zahl der Arbeitsstunden im Jahr:

$$360 \cdot 23,5 = 8460.$$

Nach Einsetzen der ermittelten Zahlenwerte in die oben angeführte Formel erhalten wir bei einem Preis für die Elektroenergie von 4 Kop. für eine kWh:

$$i = \sqrt{\frac{10 (182,33 \cdot 13 + 406,35 \cdot 8,7) + 10 (81,0 + 1901) 8}{12,90^2 \cdot 0,000095 \cdot 8460 \cdot 0,04}} = 201 \text{ A/m}^2,$$

und bei einem Preis für 1 kWh von 4,5 Kop. 189,3 A/m².

A. I. Gajew berücksichtigte die Verluste an Gold und Silber in Abhängigkeit von der Stromdichte und leitete eine Gleichung für die wirtschaftliche Stromdichte in folgender Form ab:

$$i = \sqrt{\frac{10 (ap_1 + dp_2) + 10 (b + c) p_3}{(rkf + qQ)fh}}$$

In dieser Formel sind dieselben Bezeichnungen wie auch in der vorhergehenden Formel eingeführt, jedoch mit folgenden Ausnahmen: p_3 ist ein Koeffizient der Wirksamkeit der Ausnutzung der Umlaufmittel, die in den Kosten des Elektrolyten und der Elektroden enthalten sind (*Gajew* empfiehlt für die Berechnungen, diesen Koeffizienten mit 12 anzunehmen):

q ist die Kupfermenge, die in einer Amperestunde mit einer Berichtigung für die Stromausbeute niedergeschlagen wird (in unserem Falle $q = 1,186 \cdot 0,96 = 1,138$ g).

Q — der Wert (in Rubeln) des Goldes und des Silbers, der in den Kathoden verloren geht, wird aus folgender Formel bestimmt:

$$Q = \frac{M \text{ Ag } b_1 + N \text{ Au } b_2}{100},$$

wo N der Wert von 1 kg Gold, der mit 1290 Rubel angenommen wird,

M der Wert von 1 kg Silber, der mit 40 Rubel angenommen wird,

Ag Silbergehalt in 1 kg der Anode, ausgedrückt in kg (in unserem Falle 0,0013 kg),

Au der Goldgehalt in 1 kg Anode, ausgedrückt in kg (in unserem Falle 0,000082 kg),

b_1 der Tangens der Kurve der Silberverluste — 0,014,

b_2 der Tangens der Kurve der Goldverluste — 0,005

ist.

In unserem Falle erhalten wir:

$$Q = \frac{40 \cdot 0,0013 \cdot 0,014 + 12,90 \cdot 0,000082 \cdot 0,005}{100} = 0,00001257$$

Dann beträgt die wirtschaftliche Stromdichte nach der Formel von Gajew bei den Kosten der elektrischen Energie von 4 Kop. für 1 kWh:

$$i = \sqrt{\frac{10 (182,33 \cdot 13 + 406,35 \cdot 8,7) + (81,0 + 1891) 12}{(0,000095 \cdot 0,04 \cdot 12,9 + 1,138 \cdot 0,00001257) 12,90 \cdot 8460}} = 206,7 \text{ A/m}^2.$$

und bei einem Preis von 4,5 Kop. für 1 kWh ist $i = 197,4 \text{ A/m}^2$.

Anzahl der Matrizenbäder

Die Formel für die Bestimmung der Anzahl der Matrizenbäder ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß der Verbrauch der Kathodenplatten bei der Elektroaffinierung gleich dem Zugang ist, d. h. der Produktion der Matrizenbäder:

$$X = \frac{100 \cdot N n_K P \cdot a}{2A \cdot (B - 1) (100 - p) + 100 n_K P a},$$

wo N die Gesamtzahl der Hauptbäder, die im Werk arbeiten,

X die Anzahl der Matrizenbäder,

a die Dauer des Ansetzens der Kathodentafeln,

P der Verbrauch des Kathodenbleches für eine Kathode,

p die Menge der Abfälle und des Ausschusses an Kathodenblech in Prozenten,

n_K die Anzahl der Kathoden in einem Bad,

B die Anzahl der Kathoden im Matrizenbad,

A die Dauer des Ansetzens der Kathoden in Tagen

ist.

In unserem Falle haben wir $N = 1260$, $n_K = 32$, die Größe von B kann man mit 27 annehmen, die Größe a könnte man besser mit 24 Stunden einsetzen, um das Blech in genügender Dicke und auch tauglich für die Anfertigung der Ösen zu erhalten. Die Größe von p kann man mit 5% einsetzen; $P = 1 + 0,06 = 1,06$ (0,06 — der Teil der Kathodentafel, der für die Anfertigung der Ösen gebraucht wird).

Nach Einsetzen dieser Zahlenwerte in die Formel erhalten wir:

$$X = \frac{100 \cdot 1260 \cdot 32 \cdot 1,06 \cdot 1}{2 \cdot 9 (27 - 1) (100 - 5) + 100 \cdot 32 \cdot 1,06 \cdot 1} = 89,4 \text{ Bäder.}$$

Wir runden ab bis auf 90 Bäder, d. h. drei Serien zu je 30 Stück.

Die Stromdichte im Matrizenbad wählen wir mit 200 A/m², die Stromausbeute nehmen wir mit 96% an.

Wir bestimmen jetzt das Gewicht und die Dicke der Matrize. Da die Matrize in unserem Falle im Laufe von 24 Stunden angesetzt wird, entfallen bei einer Stromdichte von 200 A/m² auf 1 m² der Matrizenfläche 200 mal 24 = 4800 Ah. Diese Elektrizitätsmenge wird die nachfolgende Kupfermenge niederschlagen:

$$q = 4800 \cdot 1,186 \cdot 0,96 = 5470 \text{ g} = 5,47 \text{ kg,}$$

d. h. eine Matrize mit einer Fläche von 1 m² wiegt 5,47 kg; bei einer Fläche von 0,855 m² (Oberfläche der Kathode) beträgt ihr Gewicht $5,47 \cdot 0,855 = 4,67 \text{ kg}$. Das Gewicht mit den Ösen beträgt dann $4,67 \cdot 1,06 = 4,95 \text{ kg}$.

Die Dicke der Matrizenplatte können wir aus folgenden Berechnungen ermitteln: Das Gewicht der Tafeln mit einer Fläche von 1 m² beträgt 5,47 kg. Dieses Gewicht können wir aus folgender Formel ermitteln:

$$g = \gamma F \delta,$$

wo g das Gewicht der Tafel in g,

F die Fläche in cm²,

das spezifische Gewicht des Kupfers 8,8,

δ die Dicke der Tafel

ist. Dann ist die Dicke der Tafel δ_K ;

$$\delta_K = \frac{g}{F\gamma} = \frac{5470}{10000 \cdot 8,8} = 0,062 \text{ cm} = 0,62 \text{ mm.}$$

Bestimmung der wirtschaftlich günstigen Dauer des Ansetzens der Kathoden (Verwendungsdauer der Kathoden)

Die wirtschaftlich günstige Dauer des Ansetzens der Kathoden wird durch die Kosten für die Arbeitskräfte, durch die Kosten des Kathodenbleches und durch die Änderung der Umlaufmittel des Werkes bestimmt. Je höher die Kosten des Kathodenbleches und der Arbeitskräfte sind, desto länger muß das Ansetzen der Kathoden dauern. Andererseits hängt die Dauer des Anwachsens der Kathoden auch von der Stromdichte ab. Diese Beziehung ist in Bild 10 (nach Addicks) angeführt.

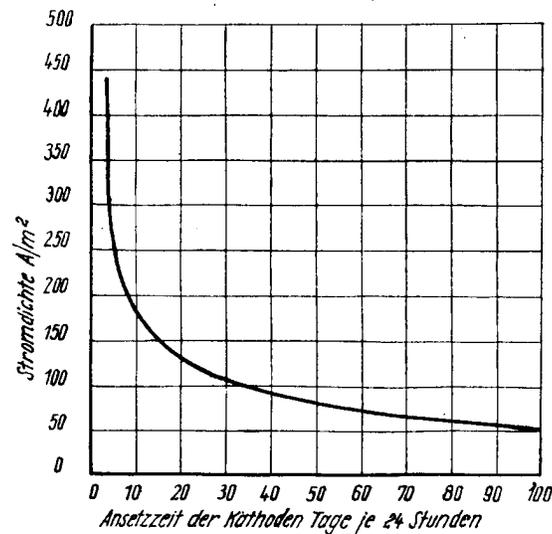


Bild 10. Abhängigkeit der Ansetzzeit der Kathoden im Bad von der Stromdichte

Die Dauer des Ansetzens der Kathoden kann man auch nach der Formel von *Gajew* und *Jessin* [12] bestimmen.

Für unsere Berechnung kann man aus dem Diagramm die Dauer des Ansetzens der Kathode mit 9 Tagen (je 24 Stunden) entnehmen (bei einer Stromdichte von 190 A/m^2). Die Anoden- und die Kathodenperioden müssen immer ein Vielfaches voneinander darstellen. In unserer Berechnung beträgt die Anodenperiode 27 Tage und die Kathodenperiode 9 Tage.

Berechnung der Energiebilanz der Elektrolyse

Da die Anzahl der Matrizenbäder 90 beträgt, ist die Anzahl der nutzbaren Bäder $1260 - 90 = 1170$ Stück. Der Widerstand des mittleren Bades in der Linie beträgt $0,000023145 \text{ Ohm}$ und im äußeren Bad $0,000029795$. Folglich wird der Widerstand einer Serie aus 30 Bädern (zwei Linien zu 15 Stück, in denen 4 äußere Bäder und 26 innere Bäder enthalten sind) betragen:

$$26 \cdot 0,000023145 + 4 \cdot 0,000029795 = 0,000720 \Omega,$$

und der Spannungsabfall in einer Serie beträgt:

$$10000 \cdot 0,000720 = 7,20 \text{ V.}$$

Der Spannungsabfall bei allen 39 Serien (1170 Bäder) der kommerziellen Bäder beläuft sich auf $7,2 \cdot 39 = 281 \text{ V}$.

13. *Elektrorefinierung von Kupfer*

115

Drei Serien der Matrizenbäder erfordern dann:

$$3 \cdot 28 \cdot 0,35 = 29,4 \text{ V.}$$

Insgesamt wird der gesamte Spannungsabfall betragen:

$$281,0 + 29,4 \approx 310,0 \text{ V}$$

Da mit der Auflösung der Anoden die Entfernung zwischen den Elektroden etwas vergrößert wird, vergrößert sich auch der Spannungsabfall im Bad. Außerdem muß man auch noch den Spannungsabfall in den Schienen berücksichtigen. Einen Teil dieses Verlustes haben wir bereits erfaßt, da der Widerstand der Bordschienen bei der Bestimmung des Widerstandes der Bäder berücksichtigt wurde, deshalb wäre es vollkommen ausreichend, den gesamten zusätzlichen Widerstand der Leiter und der Bäder während der Arbeit mit 10% von der von uns berechneten Endsumme anzunehmen. Dann wird die Gesamtspannung für alle 1260 arbeitenden Bäder betragen:

$$310,0 \cdot 1,1 = 341 \text{ V,}$$

d. h., wir werden drei elektrische Kreise zu je 114 V mit der Möglichkeit der Erhöhung der Spannung in jedem Kreis bis auf 120 V haben.

Die Leistung der Elektrolyse:

$$\frac{10000 \cdot 341}{1000} = 3410 \text{ kW.}$$

Der Energieverbrauch für 1 t Kathoden:

$$\frac{3410 \cdot 24,0}{333,3} = 246 \text{ kWh auf 1 t.}$$

Das ermittelte Ergebnis ist etwas niedriger als die Zahlenangaben, die gewöhnlich in den Leitfäden angegeben werden (300 bis 320 kWh). Es nähert sich den Errungenschaften der Stachanowarbeiter der sowjetischen Werke, die einen derartig geringen Energieverbrauch durch Verringerung der Stromverluste (Kontakte) und durch eine sorgfältige Wartung der Bäder sowie Kontrolle des Prozesses erzielen.

Bei einer Spannung bei allen Bädern in Höhe von 360 V wird der Energieverbrauch betragen:

$$\frac{10000 \cdot 360 \cdot 24}{1000 \cdot 333,3} = 260 \text{ kWh für 1 t Kathoden.}$$

Volumen des Elektrolyten

Es sind 1260 ständig arbeitende Bäder vorhanden. In jedem Bad befindet sich, wie wir bereits früher ermittelt haben, 3,16 m³ Elektrolyt. Folglich befinden sich in sämtlichen Bädern 1260 · 3,160 = 3980 m³ Elektrolyt. Die Menge des Elektrolyten muß mit einer gewissen Reserve von 20 bis 25% für den Fall, daß ein Teil des Elektrolyten ersetzt werden muß usw., angenommen werden.

$$V = 3980 \cdot 1,2 = 4750 \text{ m}^3.$$

Reinigung der Lösung von Beimischungen

Das sowjetische Anodenkupfer enthält 0,12% Ni und 0,00144% As. Der Höchstgehalt an Nickel in der Lösung wird mit 12 g/l und des Arsens mit 9 g/l angenommen. Die Menge des raffinierten Kupfers kann wie folgt berechnet

werden: $\frac{120000}{0,96795} = 124000$ t im Jahr oder 10333 t im Monat.

In dieser Periode (1 Monat) wird in die Lösung übergehen: Nickel — $0,0012 \cdot 0,75 \cdot 10333 = 9,3$ t oder je Tag 333,3 kg; Arsen — $0,000144 \cdot 0,6 \cdot 10333 = 0,089$ t oder je Tag 2,92 kg. Das Volumen des Elektrolyten beträgt

4750 m^3 , folglich wird es bis zum Höchstgehalt an Nickel nach $\frac{4750 \cdot 12}{333,3} =$
 $= 170$ Tagen (je 24 Std.) und an Arsen nach $\frac{4750 \cdot 9}{2,92} = 1460$ Tagen an-

gereichert.

Aus den angeführten Berechnungen ist ersichtlich, daß als die wichtigste Beimischung das Nickel erscheint, jedoch braucht man die Maßnahmen zur Reinigung der Lösungen nur nach einem halben Jahr von der Inbetriebsetzung des Werkes an zu treffen.

Menge des Kupfers in der Lösung

Die Kupfermenge, die sich unter der Einwirkung des sauren Elektrolyten (und der Nebenreaktionen) aufgelöst hat, hängt von der Temperatur des Elektrolyten und von der Stromdichte ab. Weiter oben waren bereits (siehe Bild 9) die Angaben von Addicks für die Stromdichte von 180 A/m² angegeben. Aus diesem Diagramm hatten wir entnommen, daß unter den gegebenen Bedingungen ($t = 55^\circ \text{C}$, $D_K = 190 \text{ A/m}^2$) 2,85% Cu vom Gewicht des Anodenkupfers in die Lösung übergehen (aber nicht an der Kathode niedergeschlagen werden).

Für jede Tonne des Kathodenkupfers werden 1,033 t an Anodenkupfer verbraucht. Das Werk verarbeitet $333,3 \cdot 1,033 = 344,5$ t Anodenkupfer je 24 Stunden.

Folglich gehen $344,5 \cdot 0,0285 = 9,5$ t Kupfer in 24 Stunden in Lösung über und werden nicht an der Kathode niedergeschlagen. Der Kupfergehalt in 1 l

Elektrolyten vergrößert sich um $\frac{9500000}{4730000} = 2,01$ g/l je 24 Stunden; nach dieser

Zeit beträgt der Gehalt $30 + 2,01 = 32,01$ g/l. Um diesen Zuwachs an

Kupfer in der Lösung zu entfernen, muß man in 24 Stunden $\frac{9500000}{32,01} = 2970001$

oder 297 m^3 Elektrolyten, welche $297,0 \cdot 32,01 = 9500 \text{ kg} = 9,5$ t Kupfer enthalten, in die Kupfervitriolabteilung überführen. Es ist sehr vorteilhaft, aus dieser Lösung das Kupfer- und Nickelvitril zu gewinnen, dagegen ist es nicht vorteilhaft, das Kupfer in den Bädern mit nicht lösaren Anoden zu regenerieren.

13. *Elektroaffinierung von Kupfer*

117

Wärmebilanz des Bades

Die Abmessungen der von uns berechneten Bäder (in Metern) sind folgende: Länge 3,7; Breite 1,01; Tiefe 1,26 (unter Berücksichtigung des mit dem Elektrolyten nicht gefüllten Teils); Dicke der Stirnwände 0,09; der Seitenwände 0,12 und der Boden des Bades 0,10.

Die Temperatur des Elektrolyten ist 55° C. Die durch das Bad fließende Stromstärke beträgt 10000 A.

Wir berechnen jetzt die Wärmeverluste im Bad für eine jede Verlustquelle im einzelnen:

1. *Wärmeverlust durch Verdampfen des Wassers:* Die Oberfläche des Bades beträgt $3,7 \cdot 1,01 = 3,74 \text{ m}^2$. Die Anode hat eine Breite von 0,855 m und eine Stärke von 0,0377 m. Die Oberfläche, die von den 31 Anoden eingenommen wird, beträgt $F_1 = 31 \cdot 0,855 \cdot 0,0377 = 0,999 \text{ m}^2$. Die Kathode hat eine Stärke von 0,62 mm und eine Breite von 0,9 m. Die Fläche, die von den 32 Kathoden eingenommen wird, beträgt: $F_2 = 32 \cdot 0,9 \cdot 0,00062 = 0,0178 \text{ m}^2$. Insgesamt nehmen die Elektroden eine Fläche von

$$F_3 = F_1 + F_2 = 0,999 + 0,0178 = 1,017 \text{ m}^2 \quad \text{ein.}$$

Die freie Fläche der Elektrolyten im Bad beträgt:

$$F = 3,74 - 1,017 = 2,72 \text{ m}^2.$$

Die Menge des verdampfenden Wassers wird normalerweise nach der Formel von *Dalton* bestimmt. Für die Berechnung der Verdampfung des Elektrolyten aus dem Bad darf man jedoch diese Formel nicht benutzen, da die Oberfläche des Elektrolyten mit einer Ölschicht zur Verringerung der Verdampfungsverluste bedeckt ist. Bei der Berechnung benutzen wir die Versuchsergebnisse von *Gajew* und *Jessin* (Bild 8).

Bei einer Temperatur von 55° C kann man die an der Oberfläche von 1 m² verdampfte Wassermenge mit 1,45 kg annehmen. Dann werden auf der Badoberfläche $2,72 \cdot 1,45 = 3,94 \text{ kg}$ Wasser verdampfen. Für die Verdampfung von 1 kg Wasser bei 55° C sind $618 - 55 = 563 \text{ cal}$ erforderlich, folglich verliert ein jedes Bad durch die Verdampfung des Elektrolyten $563 \cdot 3,94 = 2215 \text{ cal}$ in einer Stunde.

2. *Wärmeverlust des Badspiegels durch Ausstrahlung und Konvektion.* Wir berechnen diese Verluste unter Benutzung der Formel von *Fourier*:

$$Q = K(t_1 - t_2) F,$$

wo F die wärmeabgebende Oberfläche in m²;

$t_1 - t_2$ die Temperaturdifferenz des Elektrolyten und der umgebenden Luft;

K der Koeffizient der Wärmeübertragung in cal/m²/h.
ist.

Der Koeffizient der Wärmeübertragung wird nach der Formel von *S. Boltzmann* bestimmt:

$$K = \alpha_{\text{Strahlungswärme}} + \alpha_{\text{Konvektionswärme}} = C \frac{\left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4}{T_1 - T_2} + 2,2 \sqrt[4]{t_1 - t_2},$$

wo C , ein Koeffizient, der für die Oberfläche des Elektrolyten mit 3,2 angenommen wird, ist.

Die Temperatur der Werkabteilung nehmen wir mit 20° C an, dann erhält man:

$$T_1 = 273 + 55 = 328^\circ K;$$

$$T_2 = 273 + 20 = 293^\circ K;$$

$$K = 3 \cdot 2 \frac{\left(\frac{428}{100}\right)^4 - \left(\frac{293}{100}\right)^4}{328 - 293} + 2,2 \cdot \sqrt[4]{55 - 20} = 3,84 + 5,35 = 9,19 \text{ cal/m}^2/\text{h},$$

daraus folgt:

$$Q = 9,19 (55 - 20) 2,72 = 9,19 \cdot 35 \cdot 2,72 = 875 \text{ cal/h.}$$

Außer dem berechneten Wärmeverlust der Badoberfläche treten noch einige zusätzliche Wärmeverluste durch die über den Elektrolyten herausragenden Teile der Elektroden auf. Zur Vereinfachung der Berechnung werden sie nicht erfaßt, zumal keine zuverlässigen Angaben vorliegen, und diese Verluste durch einige Posten des Wärmeverlustes, die mit einer Reserve eingesetzt wurden, kompensiert werden.

3. *Wärmeverlust der hölzernen Oberfläche der Wanne.* Dieser Verlustposten wird ebenfalls nach der Formel von *Fourier* bestimmt, jedoch hat hier der Koeffizient K einen anderen Wert:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{\delta}{\lambda}} \text{ cal/m}^2/\text{h},$$

wo:

$$\beta = \alpha_{\text{Str}} + \alpha_{\text{Kon}} = C \frac{\left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4}{T_1 - T_2} + 2,2 \sqrt[4]{t_1 - t_2}$$

(die Temperatur der Außenwände der Wanne nehmen wir mit 35° C und $C = 4,0$ an);

13. *Elektrorefinierung von Kupfer*

119

δ die Dicke der Wandungen der Wanne;
 λ Koeffizient, der für eine Eisenbetonwand in der Stärke von 10 cm mit 1,2 angenommen wird,
 sind.

Die Temperatur der Außenwände beträgt 35°C oder 308°K ; dann erhalten wir für den Wert

$$\beta = 4,0 \frac{\left(\frac{308}{100}\right)^4 - \left(\frac{293}{100}\right)^4}{308 - 293} + 2,2 \sqrt[4]{35 - 20} = 4,40 + 4,33 = 8,73,$$

Für die Stirnwände erhalten wir:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{8,73} + \frac{0,09}{1,2}} = \frac{1}{0,1145 + 0,075} = \frac{1}{0,1895} = 5,265 \text{ cal/m}^2/\text{h},$$

für die Seitenwände:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{8,73} + \frac{0,12}{1,2}} = \frac{1}{0,1145 + 0,1} = \frac{1}{0,2145} = 4,66 \text{ cal/m}^2/\text{h},$$

für den Boden:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{8,73} + \frac{0,1}{1,2}} = \frac{1}{0,1145 + 0,0833} = \frac{1}{0,1978} = 5,05 \text{ cal/m}^2/\text{h}.$$

Die Oberfläche der Stirnwände ist:

$$F_1 = (1,25 \cdot 1,26) \cdot 2 = 3,15 \text{ m}^2.$$

Die Oberfläche der Seitenwände ist:

$$F_2 = (3,88 \cdot 1,26) \cdot 2 = 9,78 \text{ m}^2.$$

Die Oberfläche des Badbodens ist:

$$F_3 = 3,88 \cdot 1,25 = 4,85 \text{ m}^2.$$

Der Wärmeverlust durch die Stirnwände beträgt:

$$Q_1 = 5,265 (35 - 20) \cdot 3,15 = 249 \text{ cal/h}.$$

Der Wärmeverlust durch die Seitenwände beträgt:

$$Q_2 = 4,66 (35 - 20) \cdot 9,78 = 684 \text{ cal/h}.$$

Der Wärmeverlust durch den Badboden beträgt:

$$Q_3 = 5,05 (35 - 20) \cdot 4,85 = 367,5 \text{ cal/h}.$$

Der gesamte Wärmeverlust durch die Wandungen des Bades und durch dessen Boden beläuft sich auf:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 249 + 684 + 367,5 = 1300,5 \text{ cal/h.}$$

Der Gesamtverlust an Wärme im Bad ist dann:

$$Q = 2215 + 875 + 1300,5 = 4390,5 \text{ cal/h.}$$

Diese Berechnung ist mit einer gewissen Reserve vorgenommen, da die Bäder nicht getrennt stehen, sondern vereinigt zu Serien von je 14 Stück. Das Zusammenbringen der Längswände verringert die Wärmeverluste.

Jetzt wird die im Bad durch den Strom erzeugte Wärmemenge bestimmt. Auf Grund des *Jouleschen* Gesetzes beträgt diese Menge:

$$Q = 0,239I^2Rt,$$

wo I die Stromstärke in A;

R des Widerstands des Elektrolyten und des Schlammes in Ω ;

t die Zeit in sec

ist.

In unserem Fall wird im Bad im Laufe einer Stunde die folgende Wärmemenge erzeugt:

$$Q = \frac{0,293 \cdot 10000^2 \cdot 0,000013235 \cdot 3600}{1000} = 1138 \text{ cal/h.}$$

Für die Erwärmung des Elektrolyten bis auf 55°C muß man in einem Bad $4390,5 - 1138 = 3252,5 \text{ cal/h}$ aufwenden und für alle Bäder:

$$1260 \text{ mal } 3210,5 = 4097120 \text{ cal/h} = 4097 \text{ kcal/h.}$$

Für die Bestimmung des Dampfverbrauches muß man die Wärmeverluste in den Rohrleitungen berücksichtigen.

Das Volumen des Elektrolyten im Bad beträgt $3,162 \text{ m}^3$, die Dauer des Austausches des Elektrolyten im Bad beläuft sich auf drei Stunden und wird wie folgt berechnet:

In Tafel 24 finden wir, daß bei einer Stromdichte von etwa 190 A/m^2 die Zirkulationsgeschwindigkeit des Elektrolyten 18 l/min sein muß. Im Bad sind 3162 l Elektrolyten. Folglich ist die Dauer des Austausches $t = \frac{3162}{18} = 176 \text{ min}$,

d. h. etwa drei Stunden. Das Gesamtvolumen des Elektrolyten in sämtlichen Bädern ist $V = 1260 \cdot 3,162 = 3980 \text{ m}^3$. In einer Stunde fließt durch die Rohre $3980 : 3 = 1330 \text{ m}^3$. Den Abfall der Temperatur auf dem Weg von den Wannen zum Erwärmer und zurück nehmen wir an, er beträgt 1°C . Das spezifische Gewicht des Elektrolyten ist $1,25$ und seine Wärmekapazität $0,82$. Unter Benutzung dieser Angaben bestimmen wir den Wärmeverlust in den Rohren wie folgt:

$$q = 1330000 \cdot 1,25 \cdot 0,82 \cdot 2 = 2672000 \text{ cal/h.}$$

14. *Elektrorefinierung von Blei*

121

Die gesamte Wärmemenge, die von den Wärmeapparaten dem Elektrolyten zugeführt werden muß, beträgt dann:

$$Q = 4097120 + 2672000 = 6769120 \text{ cal/h}$$

Den Dampf für die Erwärmung nehmen wir mit einem Druck von 2,6 Atm und mit einem Wärmehalt von 649,9 cal. an. Bei der Temperatur des Kondensats von 90° C wird 1 kg Dampf im Wärmeaustausch die folgende Wärmemenge abgeben:

$$q = 649,9 - 90 = 559,9 \text{ cal.}$$

Die Dampfmenge für die Erwärmung der gesamten Elektrolyten im Laufe einer Stunde beträgt:

$$\frac{6769120}{559,9} \approx 13000 \text{ kg.}$$

Der Dampfverbrauch in 24 Stunden beträgt somit:

$$13000 \cdot 24 = 312000 \text{ kg.}$$

Der Dampfverbrauch für 1 t Kathodenkupfer beträgt:

$$\frac{312000}{333,3} \approx 930 \text{ kg.}$$

was den experimentellen Beobachtungen von Addicks nahe kommt. (Bei einer Stromdichte von ungefähr 200 A/m² wird für 1 t Kupfer 1 t Dampf verbraucht).

14. *Elektrorefinierung von Blei*

In der Metallurgie des Kupfers ist die Elektrorefinierung sehr verbreitet, dagegen wird sie bei Blei nicht so oft angewandt; der größte Teil wird nur einer Feuerraffinierung unterworfen. Der Grund liegt darin, daß die Elektrorefinierung des Rohkupfers als das einzige rentable Verfahren zur Ausscheidung der Edelmetalle aus dem Kupfer und zur Erzeugung eines Metalls mit einer höchstmöglichen elektrischen Leitfähigkeit erscheint. Dagegen läßt sich das Blei sehr gut pyrometallurgisch raffinieren, nur das Wismut wird dabei mit großen Schwierigkeiten entfernt. Deswegen wird die Elektrorefinierung in der Hauptsache für das wismuthaltige Blei angewandt¹⁴⁾.

Wie auch bei der Elektrorefinierung von Kupfer ist es zweckmäßiger, der Elektrolyse ein vorraffiniertes Blei zu unterwerfen, da wir für die Verarbeitung des bei der Elektrorefinierung von Blei erhaltenen Schlamms noch keine gute und einfache Methode haben.

14) Für die Abscheidung von Wismut kann die Feuerraffinierung mit Hilfe von Kalzium und Magnesium durchgeführt werden. In diesem Fall wird der Elektrorefinierung nicht das ganze Werkblei, sondern nur die wismuthaltige Schlacke unterworfen.

Zusammensetzung des Elektrolyten

Das Blei liefert nur mit einigen Säuren lösliche Salze. In der Praxis können daher nur Fluorsalze, Bleichlorit oder Alkaliplumbate benutzt werden. Von diesen Elektrolyten finden als die billigsten Bleifluosilikat und Bleifluoborat Verwendung. Die Entscheidung über die Wahl des Elektrolyten ist eine rein wirtschaftliche Frage. Das Fluosilikat als Elektrolyt ist billiger, jedoch ist die Darstellung viel komplizierter als die des Fluoborats. Außerdem ist ersteres nicht so haltbar. Deswegen wird bei den großen Werken Fluosilikat und bei kleineren Anlagen Fluoborat als Elektrolyt benutzt, weil dabei die Arbeit einfacher und bequemer wird.

Für die Erzeugung eines guten Kathodenniederschlags und zur Verringerung des Widerstandes des Elektrolyten benutzt man einen starken sauren Elektrolyten, der außerdem auch eine höhere Metallausscheidung durch den Strom gewährleistet. Starker Säuregehalt wird besonders dann empfohlen, wenn ein sehr reines Kathodenblei erhalten werden soll. Nach Angaben amerikanischer Werke wird Bleifluoborat in folgender Zusammensetzung empfohlen: 100 g/l Pb, 50 g/l der freien Fluoborsäure, 10 g/l Überschuß an Borsäure, 0,2 g/l Gelatine. Bei Verwendung von Bleifluosilikat wird die nachfolgende Zusammensetzung gebraucht: 100 bis 160 g/l Pb und ungefähr 140 g/l Fluokieselsäure, davon freie 30 bis 40 und sogar 90 bis 100 g/l.

Das Verhalten der Beimischungen

Batts gibt folgende Größen der Potentiale für Fluosilikat als Elektrolyten (Volt):

Zn	+ 0,52	Sb	- 0,44
Cd	+ 0,16	Bi	- 0,48
Fe	+ 0,09	Cu	- 0,52
Pb	+ 0,01	Ag	- 0,97
Sn	- 0,01	Au	- 0,98
As	- 0,04		

Gemäß dieser Spannungsreihe geht das Zink, Kadmium und Eisen in die Lösung über; im Schlamm verbleiben Gold, Silber, Kupfer, Wismut und Antimon. Jedoch beginnen dank der beträchtlichen Anodenpolarisation (poröser Schlamm um die Anode) auch die edleren Metalle in die Lösung überzugehen. Diese Metalle werden später an der Kathode abgeschieden. Gewöhnlich wird das Blei einer vorhergehenden Raffinierung unterworfen, wobei der größte Teil der Beimischungen entfernt wird (außer Antimon, welches für die Erzeugung eines kompakten Schlammes, welcher sich an der Kathode nicht ansetzt, notwendig ist), oder es wird die Kathodenperiode auf zwei bis drei Tage statt auf fünf bis acht Tage beschränkt (Erfahrungen des Werkes Oroia in Peru) und die Arbeit mit einem stark säurehaltigen Elektrolyt durchgeführt. Besonders sorgfältig muß vor der Elektrolyse das Zinn entfernt werden.

14. Elektroraffinierung von Blei

123

Stromdichte

Die Stromdichte schwankt bei den modernen Werken zwischen 100 und 165 A/m². Die normale Stromdichte ist 100 bis 120 A/m². Die Vorwärmung wird nicht angewandt; der Elektrolyt wird mit *Joulescher* Wärme bis auf 30 bis 35° C erwärmt.

Kathodische Stromausbeute

Die Stromausbeute wird bei einem hohen Säuregehalt (50 bis 70 g/l freies Fluosilikat) mit Leichtigkeit bis auf 95% gebracht, bei einem geringeren Säuregehalt (20 g/l) verringert sich die Stromausbeute bis auf 83 bis 85%.

Energieverbrauch und Spannung im Bad

Die Spannung im Bad hängt im hohen Maße vom Zustand der Anode ab, und zwar von der Stärke und vom Widerstand der die Anode bedeckenden Schlammkruste. Die Elektrolyse wird bei einer Entfernung von 5 bis 6 cm zwischen den Elektroden durchgeführt, dabei beträgt die Spannung im Bad 0,35 bis 0,5 V und erhöht sich mit der Abnutzung der Anode auf 0,6 bis 0,65 V. Der Energieverbrauch bei der Elektrolyse erreicht 100 bis 140 kWh für eine t Elektrolytblei.

Die Zirkulationsgeschwindigkeit beträgt gewöhnlich 18 bis 20 l/min je Bad, so daß der Austausch der Elektrolyten innerhalb von 1½ Stunden erfolgt. Eine hohe Zirkulationsgeschwindigkeit verhindert die Schichtung des Elektrolyten nach dem spezifischen Gewicht.

Die Anodenperiode dauert allgemein zehnmal 24 Stunden und die Kathodenperiode bis fünfmal 24 Stunden. Diese Perioden verringern sich jedoch bei einem stark verschmutzten Anodenblei. Wenn die Beimischungen 10% betragen, arbeitet zum Beispiel die Anode nur zwei- oder dreimal 24 Stunden und bei 5% Beimischungen — viermal 24 Stunden. Während der Arbeit erfolgt eine Anreicherung des Elektrolyten mit Blei, da die anodische Stromausbeute größer ist als die kathodische. Deswegen wird ein Teil des Elektrolyten aus dem Arbeitsvorgang ausgeschieden und das Blei in diesem Teil mit Schwefelsäure niedergeschlagen, wobei das Fluosilikat regeneriert wird. Die Ausbeute an Anodenrückständen beträgt gewöhnlich 20 bis 25%.

Beispiel 64: Technologische Berechnung eines Elektrolytwerkes

Aufgabe: Es soll ein Werk für eine Leistung von 15000 t Kathodenblei im Jahr berechnet werden. Der Raffinierung wird ein Blei mit folgender Zusammensetzung unterworfen: 98,63% Pb, 1,0% Sb, 0,05% As, 0,03% Cu, 0,12% Bi, 0,15% Ag und 0,02% Au.

Die Wahl der Zusammensetzung des Elektrolyten. Soweit die Leistung des Werkes genügend groß und das Blei verhältnismäßig rein ist, wählen wir den Elektrolyten in folgender Zusammensetzung: 100 g/l Pb, 150 g/l Fluosilikat, davon als freie Säure 100 g/l. Die Temperatur des Elektrolyten 30° C.

Das spezifische Gewicht 1,25. Den spezifischen Widerstand des Elektrolyten in der gegebenen Zusammensetzung finden wir in Bild 3 (derselbe beträgt 6 Ohm/cm³).

Berechnung. Bestimmung der Menge des Schlammes und der kathodischen Stromausbeute. Wir nehmen an, daß in den Schlamm 95% Sb, 80% As, das ganze Silber, Gold und Wismut übergehen. Das Kupfer geht mit 50% in den Schlamm und 50% in die Lösung über. Außerdem enthält der Schlamm bei einem Blei von gegebenem Reinheitsgrad noch ungefähr 10% Pb. Unter Benutzung dieser Zahlenangaben, bestimmen wir die Ausbeute an Schlamm.

Es gehen in den Schlamm über (in Gewichtsprozenten der Anoden):

Sb	1,0	· 0,95	= 0,95
As	0,05	· 0,8	= 0,04
Cu	0,03	· 0,5	= 0,015
Bi	0,12	· 1,0	= 0,12
Ag	0,15	· 1,0	= 0,15
Au	0,02	· 1,0	= 0,02

Insgesamt 1,295%

Das Blei geht in den Schlamm in folgender Menge über:

$$\frac{1,295 \cdot 10}{90} = 0,144\%$$

Das Gesamtgewicht des Schlammes beträgt $1,295 + 0,144 = 1,44\%$ vom Gewicht der Anoden. Die Zusammensetzung des gewaschenen und getrockneten Schlammes ist folgende: 66% Sb, 2,79% As, 1,04% Cu, 8,35% Bi, 10,43% Ag, 1,39% Au, 10% Pb.

In die Lösung gehen ungefähr 2% Pb vom Gewicht der Anoden über. Folglich ist die Ausbeute an Kathodenblei wie folgt:

$$100 - 2 - 1,44 \approx 96,56\%$$

Nach dem Umschmelzen und nach dem Durchblasen des Bleies mit Luft erhält man ungefähr 3 bis 4% Oxyde. Wir nehmen die Ausbeute an Oxyden mit 3% an. Dann ist die Ausbeute an Barrenblei:

$$96,56 - 3 = 93,56\%$$

Bestimmung der Leistung des Werkes je 24 Stunden:

$$m = \frac{15000}{360} = 41,7 \text{ t Barrenblei,}$$

oder

$$\frac{41,7 \cdot 96,56}{93,56} = 44 \text{ t Kathodenblei.}$$

Wenn wir die Ausbeute an Anodenrückständen mit 22% annehmen, können wir die Menge der verbrauchten Anoden berechnen:

$$a = \frac{44 \cdot 100 \cdot 100}{96,56 (100 - 22)} = 58,45 \text{ t.}$$

Bestimmung der gesamten Kathodenfläche

Wir nehmen die Kathodenperiode mit vier mal 24 Stunden und die Anodenperiode mit achtmal 24 Stunden an. Die Dauer des Arbeitstages muß man mit 23 Stunden einsetzen, da während der Beschickung und der Entladung des Bades nicht gearbeitet wird.

Jetzt bestimmen wir die gesamte Kathodenfläche in der Annahme der kathodischen Stromdichte mit 130 A/m^2 und der kathodischen Stromausbeute mit 95%. Das elektrochemische Äquivalent des Bleies ist $3,857 \text{ g je 1 Ah}$ (Tafel 1).

Dann erhalten wir:

$$F = \frac{m \cdot 1000 \cdot 1000}{23 \eta_c \cdot D_K \cdot 3,857} = \frac{44 \cdot 1000 \cdot 1000}{23 \cdot 0,95 \cdot 140 \cdot 3,857} = 3730 \text{ m}^2.$$

Wir wählen den Generator mit einer Stromstärke von 2000 A und mit einer Spannung von 110 V und bestimmen die Kathodenfläche in einem Bad zu:

$$f_K = \frac{I}{D_K} \cdot \frac{2000}{130} = 15,38 \text{ m}^2.$$

Ferner bestimmen wir die Anzahl der Bäder. Da der Spannungsabfall im Bad eine sehr stark schwankende Größe ist, die sich im Laufe der Zeit sehr verändert und die sich infolge des Widerstandes des Schlammes schwer erfassen läßt, berechnen wir die Anzahl der Bäder ausgehend von der Stromquelle und unter Festsetzung des Spannungsabfalls in jedem Bad:

$$N = \frac{F}{f_K} = \frac{3730}{15,38} = 243 \text{ Bäder};$$

Zur Abrundung nehmen wir 244 Bäder an.

Da der durchschnittliche Spannungsabfall in einem jeden Bad mit 0,45 V festgesetzt wurde, ist die berechnete Anzahl der Bäder hinsichtlich der Spannung zu prüfen:

$$N = \frac{E}{e_B} = \frac{110}{0,45} = 244 \text{ Bäder.}$$

Die Gesamtspannung im Stromkreis beträgt $0,45 \cdot 244 = 109,8 \text{ V}$; wir nehmen 110 V an.

126

IV. Berechnung der technischen Elektrolyseprozesse

Abmessungen der Kathoden: Die Abmessungen des eingetauchten Teiles der Kathode sind 700 mal 800 mm; dann ist die Fläche einer jeden Kathode:

$$f_K = 0,7 \cdot 0,8 \cdot 2 = 1,12 \text{ m}^2,$$

und die Anzahl der Kathoden im Bad:

$$n_K = \frac{15,38}{1,12} = 13,75.$$

Wir nehmen zur Abrundung 14 Stück an. Da die beiden äußersten Kathoden nur mit der einen Seite arbeiten, setzen wir $14 + 1 = 15$ Stück fest. Die tatsächliche Stromdichte (kathodische) ist

$$D_K = \frac{2000}{1,12 \cdot 14} = 127,5 \text{ A/m}^2.$$

Bestimmung des Gewichtes und der Abmessungen der Anode: An sämtlichen Kathoden werden in 24 Stunden 44 t Blei niedergeschlagen. An einer Kathode setzen sich im Durchschnitt an:

$$\frac{44000}{N(n_K - 1)} = \frac{44000}{244(15 - 1)} = 12,88 \text{ kg Blei.}$$

Im Laufe der gesamten Kathodenperiode (viermal 24 Stunden) werden an der Kathode niedergeschlagen:

$$12,88 \cdot 4 = 51,6 \text{ kg.}$$

Schlägt man dazu noch das Gewicht der Mutterkathode von der Stärke 0,8 mm, die mit 85% eingetaucht ist, und deren Gewicht

$$\frac{0,7 \cdot 0,8 \cdot 0,0008}{0,85} 11,36^{15)} \cdot 1000 = 6,0 \text{ kg}$$

beträgt, so ist das Gesamtgewicht der Kathode $51,6 + 6,0 = 57,6$ kg und ihre Stärke

$$\frac{57,6}{11,36 \cdot 1000 \cdot 0,7 \cdot 0,8} = 0,0091 \text{ m oder } 9,1 \text{ mm.}$$

Der eingetauchte Teil der Anode hat die Abmessungen $0,78 \cdot 0,67$ m. Die Auflösung der Anode in 24 Stunden bei einer Ausbeute an Kathodenblei von 96,56% und bei einer Menge des Schlammes von 1,44% beträgt dann:

$$\frac{12,88 \cdot 98,56}{96,56} = 13,15 \text{ kg,}$$

und im Laufe der ganzen Anodenperiode (acht mal 24 Stunden) werden

$$13,15 \cdot 8 = 105,2 \text{ kg}$$

in die Lösung übergehen.

15) 11,36 ist das spezifische Gewicht des Bleies.

14. *Elektrorefinierung von Blei*

127

Die Ausbeute an Anodenrückständen beträgt 22%, folglich ist das Gewicht der Anode:

$$\frac{105,2 \cdot 100}{100 - 22} = 135 \text{ kg}$$

Wenn wir das Gewicht der Anodenösen mit 5% annehmen, so ist das Gewicht des in die Flüssigkeit getauchten Teiles $135 \cdot 0,95 = 128,2 \text{ kg}$ und die Stärke der Anode:

$$\delta_A = \frac{128,2}{11,36 \cdot 0,67 \cdot 0,78 \cdot 1000} = 0,0216 \text{ m.}$$

Aufstellen einer Energiebilanz des Bades

Da wir den durchschnittlichen Spannungsabfall je Bad mit 0,45 V schon festgesetzt haben, so stellen wir nur eine angenäherte Bilanz des Bades auf, um die Verteilung der Energie zu illustrieren:

1. Der Widerstand des Elektrolyts: Der spezifische Widerstand $5 \Omega/\text{cm}^3$; die Entfernung zwischen den Elektroden 4,0 cm; die Stromdichte $127,5 \text{ A/m}^2$; dann beträgt der Spannungsabfall im Elektrolyt:

$$E = \frac{\rho l D_K}{10000} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 127,5}{10000} = 0,255 \text{ V.}$$

2. Den Spannungsabfall in den Kontakten kann man mit 0,04 V annehmen.

3. Der Spannungsabfall in den Kathodenstangen, in den Bordschienen und in den Elektroden beträgt ebenfalls 0,04 V.

4. Den Spannungsabfall im Schlamm und infolge der Polarisation bestimmt man aus der Differenz:

$$0,45 - (0,255 + 0,04 + 0,04) = 0,45 - 0,335 = 0,115 \text{ V.}$$

Das ist eine durchschnittliche Größe, die in den ersten Tagen kleiner und am Ende der Anodenperiode größer ist. Die Bäder müssen nach einem Diagramm entladen werden, damit die gesamte Spannung des Werkes konstant bleibt.

Energiebilanz des Bades

Spannungsabfall:

im Elektrolyt	0,255 V	56,7 %
in den Kontakten	0,040 V	8,9 %
in den Leitern	0,040 V	8,9 %
infolge des Widerstands des Schlammes und infolge der Polarisation	0,115 V	25,5 %
Insgesamt	0,450 V	100,0 %

128

IV. Berechnung der technischen Elektrolyseprozesse

Der Verbrauch an Gleichstromenergie

Je 24 Stunden werden 41,7 t Barrenblei oder 44 t Kathodenblei erzeugt. Die Elektrolytabelle verbraucht je 24 Stunden:

$$\frac{2000 \cdot 110 \cdot 24}{1000} = 5280 \text{ kWh.}$$

Der Energieverbrauch für 1 t Kathodenblei beträgt:

$$W_1 = \frac{5280}{44} = 120 \text{ kWh.}$$

Der Verbrauch an Gleichstromenergie für 1 t Barrenblei beträgt dann:

$$W = \frac{5280}{41,7} = 127 \text{ kWh.}$$

V. Elektrolytische Erzaufarbeitung

15. Elektrolytische Abscheidung von Zink

Als Beispiel einer elektrolytischen Gewinnung von Metallen aus Erzlösungen haben wir zwei typische und wichtige Prozesse gewählt: den elektrolytischen Niederschlag von Zink und den elektrolytischen Niederschlag von Kupfer. Beide Prozesse haben eine breite industrielle Anwendung gefunden. Ungefähr 35% Zn und nicht weniger als 20% Cu der gesamten Weltausbeute werden nach dem elektrolytischen Verfahren gewonnen.

Die elektrolytische Abscheidung von Zink spielt in unserer Zinkindustrie eine große Rolle und wird deshalb im vorliegenden Buch viel ausführlicher als die von Kupfer behandelt.

Die elektrolytische Abscheidung von Kadmium, die ebenfalls eine große Bedeutung hat, ist in hohem Maße der elektrolytischen Abscheidung von Zink analog deswegen werden wir sie nicht besonders betrachten.

Als der wichtigste Vorteil der elektrolytischen Gewinnung von Zink erscheint die Möglichkeit der Erzeugung eines Metalls mit dem höchsten Reinheitsgrad in einem Verarbeitungsgang bei sehr niedrigen Selbstkosten. Dieser Vorteil erklärt auch die schnelle Entwicklung des Prozesses der elektrolytischen Abscheidung von Zink.

Die moderne Praxis des Prozesses besteht im elektrolytischen Niederschlagen des Zinks aus sauren Sulfatlösungen mit unlöslichen Bleianoden (oder mit Anoden aus Bleilegierungen). Das Zink setzt sich an den Aluminiumkathoden ab, von denen es in gewissen Zeitabständen abgezogen wird.

Das Zink steht in der Spannungsreihe bedeutend höher als der Wasserstoff. Deswegen müßte bei der Elektrolyse aus den sauren Lösungen der Wasserstoff und nicht das Zink ausscheiden. Infolge der hohen Überspannung des Wasserstoffs an Zink gelingt es aber, das Zink durch Elektrolyse herauszuziehen. Deswegen verbessern alle Maßnahmen, die die Überspannung des Wasserstoffs erhöhen, den Verlauf des Prozesses und alle die Umstände, die die Überspannung des Wasserstoffs herunterdrücken, stören den normalen Verlauf der Elektrolyse. Es bestehen zwei Verfahren für die elektrolytische Abscheidung von Zink — ein genormtes Verfahren, welches durch eine niedrigere Stromdichte (400 bis 500 A/m²) und durch den Säuregehalt des Elektrolyts (100 bis 120 g/l H₂SO₄) gekennzeichnet ist und das Verfahren von *Tainton*, welches bei einem sehr stark säurehaltigen Elektrolyt (280 g/l) und bei sehr hohen Stromdichten (1000 A/m²) durchgeführt wird. Das technisch vollkommene und günstige Verfahren von *Tainton* hat vorläufig nicht allen Erwartungen entsprochen, infolge der Schwierig-

rigkeit der Gestaltung der Apparatur. In der jetzigen Zeit sind schon für eine Kompromißlösung der Frage der Durchführung des Verfahrens unter mittleren Bedingungen zwischen dem genormten Verfahren und dem Verfahren von *Tainton* Wege angedeutet worden.

Wir wollen das genormte Verfahren betrachten, da es die größte Verbreitung gefunden hat.

Stromdichte. Bei den modernen Werken beträgt die Stromdichte beim genormten Verfahren gewöhnlich 350 bis 500 A/m². Die hohe Stromdichte gewährleistet eine hohe Überspannung des Wasserstoffs, paralisiert den Einfluß einiger schädlicher Beimischungen und macht die Anlage viel kompakter (geringere Anzahl der Bäder) und wirtschaftlicher.

Die Wahl der Stromdichte ist eng mit der Zusammensetzung des Elektrolyten (seinem Säuregehalt) und mit wirtschaftlichen Faktoren verbunden. Je höher die Stromdichte ist, desto stärker kann der Säuregehalt im Elektrolyt ohne Verringerung der Stromausbeute sein.

Temperatur des Elektrolyts. Die Temperatur des Elektrolyten schwankt zwischen 35 bis 50° C. Die Erhöhung der Temperatur wirkt sich sehr günstig auf den spezifischen Widerstand des Elektrolyten aus, andererseits wird dabei die Überspannung des Wasserstoffs und die kathodische Stromausbeute verringert. Deswegen wird bei der Arbeit mit verunreinigten Lösungen (besonders beim Vorhandensein von Kobalt in der Lösung) eine niedrigere Temperatur eingehalten, bei reinen Lösungen kann die Temperatur erhöht werden.

Zirkulation des Elektrolyten

Es bestehen drei wichtige Methoden der Bäderspeisung. Die erste Methode ist das Einhalten eines konstanten Säuregehalts im Bad (und folglich auch des Zinkgehaltes). Bei dieser Methode wird jedes Bad mit einem neutralen Elektrolyten gespeist, aus dem der verbrauchte Elektrolyt abfließt, der nach der Zusammensetzung dem im Bad befindlichen Elektrolyten entspricht. Der zugeführte neutrale Elektrolyt ersetzt nur den Abgang des Zinks, welches sich an den Kathoden abgesetzt hat.

Die zweite Methode besteht im Einhalten eines veränderlichen, ansteigenden Säuregehalts des Elektrolyten (Werk Park-City). Bei diesem Arbeitsverfahren fließt der Elektrolyt über eine Kaskade, d. h. über mehrere in Reihe geschaltete Bäder, dabei wird er allmählich ärmer an Zink und reicher an Schwefelsäure. Die Zirkulation des Elektrolyten ist bei dieser Methode analog der Zirkulation des Elektrolyten in den Bädern für die elektrolytische Abscheidung von Kupfer.

Beim Verfahren von *Tainton* ändert der Elektrolyt in den Bädern nur sehr unwesentlich seine Zusammensetzung. Die Zirkulation ist periodisch.

In sämtlichen Fällen wird die Gewinnung des Zinks nicht bis zur vollen Erschöpfung des Elektrolyten durchgeführt, sondern bis zu einem bestimmten Zinkgehalt. Der verbrauchte Elektrolyt wird wieder zum Auslaugen zurückgebracht.

15. Elektrolytische Abscheidung von Zink

Zusammensetzung des Elektrolyten

Die Wahl der Zusammensetzung des Elektrolyten ist unzertrennlich mit der Wahl der Stromdichte verbunden. Eine hohe Stromdichte gestattet auch, einen Elektrolyten mit höherem Säuregehalt ohne Verringerung der kathodischen Stromausbeute anzuwenden.

Im Durchschnitt beträgt der Säuregehalt des Elektrolyten 100 bis 110 g/l H_2SO_4 . Bei verunreinigten Lösungen wird der Säuregehalt auf 80 bis 90 g/l gesenkt, bei reinen Lösungen kann derselbe auf 120 bis 140 g/l erhöht werden. Beim Verfahren von Tanton wird infolge der sehr hohen Stromdichten der Säuregehalt bis zu 300 g/l zugelassen.

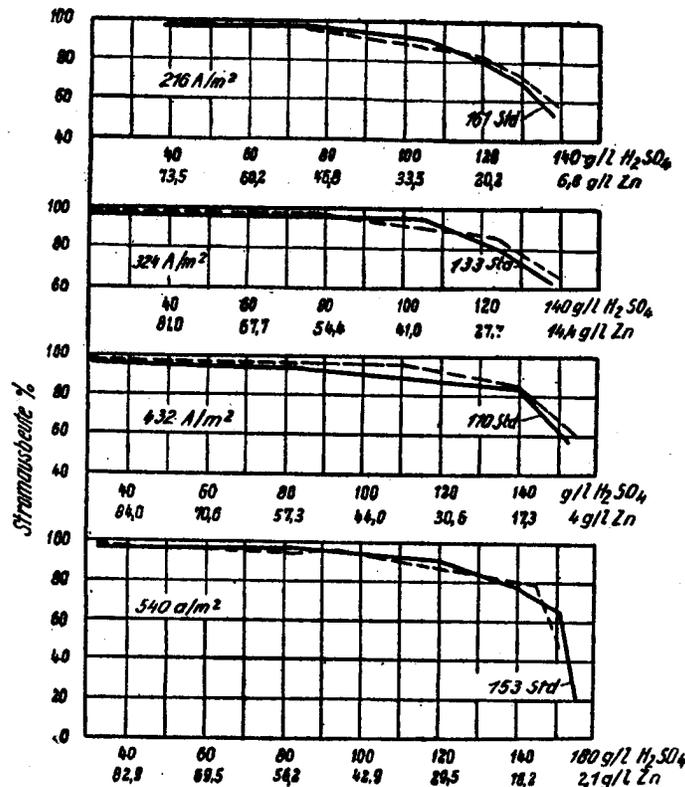


Bild 11. Abhängigkeit der kathodischen Stromausbeute vom ansteigenden Säuregehalt des Elektrolyten bei gleichzeitiger Verringerung der Zinkkonzentration und verschiedenen Stromdichten (gestrichelte Linien). Niederschläge nach 8 Stunden; voll ausgezogene Linien: ununterbrochener Niederschlag im Laufe der erwähnten Zeitdauer

Der Zinkgehalt bei einem mittleren Säuregehalt (100 bis 110 g/l) muß halb so groß sein wie der Säuregehalt, d. h. 50 bis 55 g/l ($\text{Zn} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 2$) wie dies durch die praktischen Erfahrungen des Werkes Flin-Flohn festgestellt wurde.

Kathodische Stromausbeute

Auf Grund der von vielen Forschern durchgeführten Untersuchungen kann man behaupten, daß die kathodische Stromausbeute eine Funktion der Stromdichte und des Säuregehalts des Elektrolyten ist. Je höher der Säuregehalt ist, (bei der gleichen Stromdichte) desto geringer ist die kathodische Stromausbeute und umgekehrt, je höher die Stromdichte beim gleichen Säuregehalt ist, desto größer ist die kathodische Stromausbeute. Gerade aus diesem Grund ist auch das Verfahren von Tainton möglich, welches mit einem großen Säuregehalt des Elektrolyten, dafür aber auch bei einer sehr hohen Stromdichte durchgeführt wird.

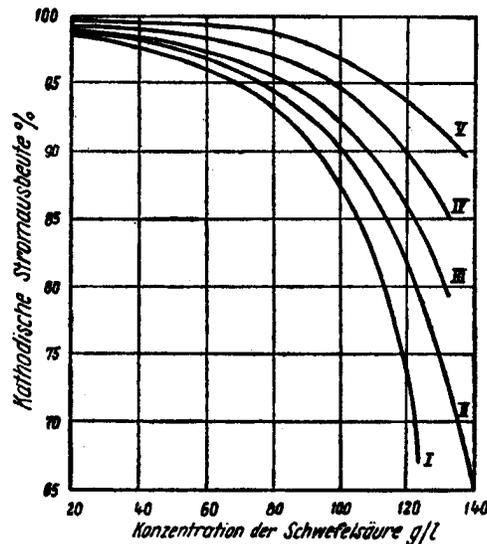


Bild 12. Abhängigkeit der kathodischen Stromausbeute vom ansteigenden Säuregehalt des Elektrolyten bei konstanter Konzentration (80 g/l) Zink (Gewicht des erzeugten Zinkniederschlags 14,7 kg auf 1 m² der Kathodenfläche bei 30 bis 40° C).

I = 108; II = 270; III = 378; IV = 540; V = 1080
Stromdichte A/m²

15. *Elektrolytische Abscheidung von Zink*

133

In Bild 11 und 12 sind die Versuchsergebnisse, die den Zusammenhang zwischen der Stromdichte, dem Säuregehalt des Elektrolyten und der kathodischen Stromausbeute angeben, angeführt.

Bei Verringerung des Zinkgehalts unter 30 bis 50 g/l fällt auch die kathodische Stromausbeute stark ab. Die Erhöhung der Temperatur senkt die kathodische Stromausbeute.

Energieverbrauch

Der Energieverbrauch bei der Elektrolyse hängt von der Stromdichte, von der kathodischen Stromausbeute und vom Widerstand des Bades und der Kontakte ab. Bei einer Stromdichte von zirka 400 A/m^2 beträgt der Spannungsabfall

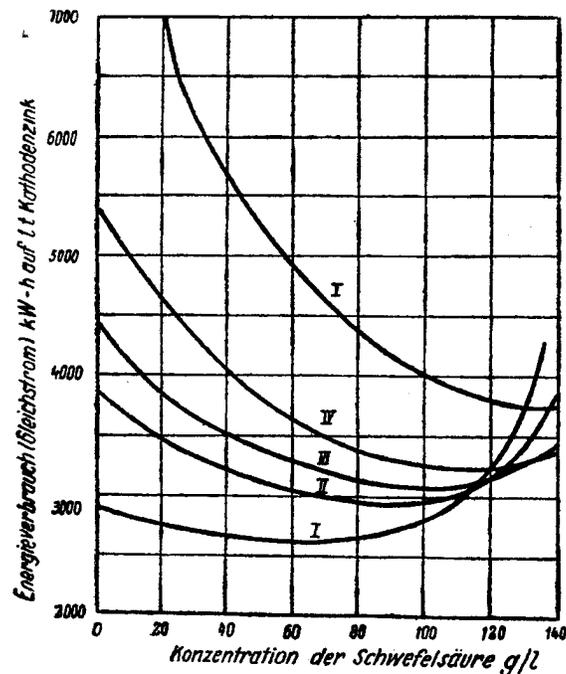


Bild 13. *Abhängigkeit des Energieverbrauchs vom Säuregehalt des Elektrolyten und von der Stromdichte: Dicke des Niederschlages 2 mm; Entfernung zwischen der Kathode und der Anode 5 cm; Temperatur des Elektrolyten 30 bis 40° C, Konzentration des Zinks 80 g/l, I = 108; II = 270; III = 378; IV = 540; V = 1080 Stromdichte A/m^2*

je Bad 3,4 bis 3,6 V und der Verbrauch an Gleichstromenergie für 1 t Kathodenzink beläuft sich auf 3100 bis 3300 kWh. Mit der Erhöhung der Stromdichte wächst der Energieverbrauch für eine Gewichtseinheit des abgeschiedenen Metalls im direkten Verhältnis zur Erhöhung der Stromdichte an, aber die hohe Stromdichte gestattet, einen Elektrolyten mit einem höheren Säuregehalt zu verwenden. Ein solcher Elektrolyt besitzt auch eine bessere Leitfähigkeit. Wenn wir die kathodische Stromausbeute, die Polarisierung und den Widerstand der Kontakte berücksichtigen, so erhalten wir eine ziemlich komplizierte Beziehung. Deswegen führen wir nur die experimentellen Angaben über den Energieverbrauch für 1 t Kathodenzink auf Grund von Versuchen von *Hansen* (Bild 13) an.

Wege zur Senkung des Energieverbrauchs

Senken des spezifischen Widerstands des Elektrolyten, Näherbringen der Elektroden, Verringerung der Verluste in den Kontakten, die Erhöhung der kathodischen Stromausbeute, sorgfältige Reinigung der Lösung.

Bei der Analyse der Kurven von *Hansen* ist es interessant festzustellen, daß jeder Stromdichte ein bestimmter Säuregehalt, für den der Energieverbrauch einen Minimalwert hat, entspricht, wobei mit der Erhöhung der Stromdichte auch dieser optimale Säuregehalt ansteigt. Gerade aus diesem Grund erhielt Tainton das Zink bei hohen Stromdichten mit einem geringen Energieverbrauch.

Bei hoher Stromdichte und bei hohem Säuregehalt ist die kathodische Stromausbeute ebenfalls groß, aber der Widerstand des Elektrolyten nicht, d. h. die Spannung je Bad ist ebenfalls nicht hoch.

Entfernung des Kathodenansatzes

Die Entfernung des Kathodenansatzes erfolgt in der Praxis beim genormten Verfahren einmal in 24 Stunden. Die Erfahrungen haben gezeigt, daß, falls das Ansetzen im Laufe von zwei oder drei vollen Tagen zugelassen wird, eine Verringerung der kathodischen Stromausbeute auftritt, obgleich man beachten muß, daß dabei die Verluste beim Umschmelzen des Kathodenzinks kleiner werden.

Abkühlen der Elektrolyten

Infolge eines verhältnismäßig hohen spezifischen Widerstands des Elektrolyten und der hohen Stromdichte wird im Bad eine bedeutende Menge *Joulesche* Wärme entwickelt. Die Erhöhung der Temperatur über 35 bis 50° C wirkt sich sehr ungünstig auf den Prozeß aus, deswegen wird der Elektrolyt mit Durchleiten von kaltem Wasser durch bleierne Rohrschlangen abgekühlt, die in das Bad eingetaucht werden. Auf Grund von praktischen Erfahrungen des Werkes Great-Falls ist folgende Abhängigkeit des Verbrauches an Kühlwasser bei einer Temperatur von 15° C von der Stromdichte festgestellt worden:

Stromdichte, A/m ²	200	300	350	400	450	500	550	600	700
Wasserverbrauch, m ³ für 1 t Zink	21,3	48	54	85,5	108	134	162	192	252

15. *Elektrolytische Abscheidung von Zink*

135

Qualität des erzeugten Zinkniederschlags

Die Qualität des Zinkniederschlags an den Kathoden hängt in erster Linie vom Reinheitsgrad des Elektrolyten und von der Arbeitsweise bei der Elektrolyse ab. Falls im Elektrolyt die schädlichen Beimischungen (Arsen, Antimon, Kobalt, Kupfer, Germanium, Chlor und Kadmium) nicht über die zulässigen Konzentrationen hinaus vorliegen, und die Arbeitsweise normal verläuft (d. h. bei einem richtig gewählten Verhältnis zwischen der Stromdichte, der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Temperatur), erhält man ohne Schwierigkeit einen glatten, dichten Niederschlag, der 99,96 bis 99,98 % Zn enthält. Die kolloidalen Zusätze zum Elektrolyt begünstigen die Erzeugung dichter, glatter Niederschläge. Als die hauptsächlichsten Beimengungen im Niederschlag treten Blei (0,010 bis 0,025 %) und Kadmium (0,005 bis 0,020 %) auf. Das Blei geht in den Niederschlag infolge der chemischen (unter der Einwirkung des Cl^-) oder der elektrochemischen Auflösung der Bleianoden über; die Verunreinigung des Niederschlags durch Blei ist bei alten, abgenutzten Anoden und in den ersten Tagen der Arbeit der neuen Anoden stärker. Die Verunreinigung durch Kadmium ist eine Folgeerscheinung der ungenügenden Reinigung der Lösung vom Kadmium. Zur Gewinnung von Zink mit höchstem Reinheitsgrad wird eine sorgfältigere Reinigung der Lösung von Kupfer (bis auf 0) und vom Kadmium (nicht mehr als 1 mg/l), sowie auch insbesondere von Kobalt (zu 5 bis 7 mg/l) und von Chlor (nicht mehr als 50 mg/l) vorgenommen, ferner werden bei der Elektrolyse die viel haltbareren, silberhaltigen Anoden ($\text{Pb} + 1\% \text{Ag}$) verwendet und ein Gehalt von 5 bis 7 mg/l Co im Elektrolyt eingehalten, wodurch die Widerstandsfähigkeit der Anoden vergrößert wird. Außerdem ist ein planmäßiger Ersatz und eine Reinigung der Anoden nach einem genau ausgearbeiteten Arbeitsplan durchzuführen. Diese Maßnahmen ermöglichen die Erzeugung von 99,99 %igem Zn, d. h. mit einem Gesamtgehalt an sämtlichen Beimengungen unter 0,01 %. Das Werk Trail liefert das Metall mit einem Zinkgehalt von 99,99 %, das Werk Soolivan (Kellogg) — mit einem Zinkgehalt von 99,99 %.

Reihenfolge der technologischen Berechnung

Die Berechnung der Anlage für die Elektrolyse von Zink wird gewöhnlich in folgender Reihenfolge vorgenommen:

1. Es wird die Leistung des Werkes an Barrenzink und an Kathodenzink je 24 Stunden und die aktive Kathodenfläche in sämtlichen Bädern bestimmt. Bei dieser Berechnung wird die Stromdichte vorweggenommen, die bei den Werken, die unter ähnlichen Bedingungen arbeiten, eingeführt ist.

2. Wenn die Badspannung als bekannt angenommen wird, kann auch die Leistung der Gleichrichteranlage, ihre Spannung, die Stromstärke und die Anzahl der Serien auf der Grundlage der in der Sowjetunion normalisierten Ausrüstung bestimmt werden.

3. Ausgehend von der Höhe der Anlagenspannung und vom Spannungsabfall in einem jeden Bad wird die Anzahl der Bäder in der Serie und auf das ganze Werk berechnet.

4. Auf Grund der Stromstärke in der Serie und der Stromdichte bestimmt man die gesamte Kathodenfläche eines Bades und nach Division derselben durch die Oberfläche einer Kathode (d. h. von $\frac{1}{3}$ der genormten Aluminiumtafel) wird auch die Anzahl der Kathoden im Bad gefunden.

5. Mit den ermittelten Ergebnissen werden die Abmessungen eines jeden Bades, die Außenabmessungen des Gebäudes und die Aufwendungen berechnet. Die aufgezählten Punkte genügen für die Aufstellung eines Skizzenprojekts.

Für ein technisches Projekt werden die ermittelten Ergebnisse in folgender Reihenfolge präzisiert.

1. Auf der Grundlage der vorhergehenden Berechnungen wählt man den wirtschaftlichsten Säuregehalt des Elektrolyten und die Stromdichte, falls dieselbe ganz bedeutend von der Stromdichte, die in der vorhergehenden Berechnung angenommen wurde, abweicht, wird eine Umrechnung vorgenommen.

2. Bei der gewählten Stromdichte und bei dem gewählten Säuregehalt des Elektrolyten wird der Spannungsabfall in jedem Bad berechnet.

3. Nach der berechneten Spannung bestimmt man die Leistung der Gleichrichteranlage, die Anzahl der Quellen des Gleichstromes und den Energieverbrauch an Wechselstrom.

4. Nach den ermittelten Zahlenwerten berechnet man den Energieverbrauch an Gleichstrom für 1 t Zink (Kathoden- und Barrenzink). Dieser Zahlenwert erscheint als ein Kontrollwert und kann mit dem Energieverbrauch, der bei der Berechnung der wirtschaftlichen Stromdichte und des Säuregehalts des Elektrolyten angenommen wurde, verglichen werden.

5. Es wird eine endgültige Unterteilung der Bäder in Serien vorgenommen und der elektrische Schaltplan des Werkes aufgestellt. Nach Beendigung dieser technologischen Berechnungen erfolgt die Planung und die Berechnung des Transportwesens innerhalb des Werkes, der Entlüftung, der Hilfsausrüstung und der Hilfsräume, d. h. es besteht die Möglichkeit, ein vollständiges technisches Projekt des Werkes aufzustellen.

Zur Illustrierung führen wir die Berechnung der Elektrolytabteilung eines Werkes mit einer Leistung von 30000 t Barrenzink im Jahr durch. Die Berechnung beginnt mit der Leistungsfähigkeit der Abteilung je 24 Stunden und mit der Auswahl des wirtschaftlichsten Säuregehalts und der Stromdichte. Ferner berechnet man die übrigen technologischen Elemente des Projekts und berührt dabei die berechnete Apparatur nur in dem Maße, wie diese Angaben für die technologischen Berechnungen notwendig erscheinen. Dabei werden einige Zahlenangaben, die sich auf die konstruktiven und wirtschaftlichen Berechnungen stützen, aus den Literaturquellen und aus den sowjetischen Erfahrungen in bezug auf die Projektierung entnommen.

15. *Elektrolytische Abscheidung von Zink*

137

Beispiel 65: Technologische Berechnung einer Elektrolyt-Abteilung

Es soll die Abteilung für die Elektrolyse von Zink mit einer Leistung von 30000 t Barrenzink im Jahr berechnet werden. *Bedingungen:* Das Werk arbeitet nach dem genormten Verfahren. Die Kosten für 1 kWh Elektroenergie betragen 3 Kop. Ein m³ Wasser kostet 5 Kop. Als Energiequelle für den Gleichstrom dienen Quecksilbergleichrichter. Die Anzahl der Arbeitstage im Jahr beträgt 360.

Berechnung: Bestimmung der Leistung der Abteilung je 24 Stunden

Die Menge des Kathodenzinks muß größer sein als die Menge des Barrenzinks, da ein Teil des Zinks für die Herstellung von Zinkstaub verbraucht wird, ein Teil geht in die Schlacke über und ein Teil geht beim Umschmelzen der Kathoden verloren.

Der Abbrand von Zink und sein Übergang in die Schlacke schwankt nach den Angaben der sowjetischen und amerikanischen Werke zwischen 3,5 und 5% vom Gewicht des Barrenzinks. Von diesen 3,5 bis 5% entfallen auf den Anteil des Abbrandes 0,2 bis 0,25% und der Rest auf den Anteil der Schlacke, der nach der Beseitigung des Chlor zur Auslaugung zurückgeführt wird. Für die Anfertigung von Zinkstaub werden 4 bis 8% vom Gewicht des Barrenzinks in Abhängigkeit vom Kupfer- und Kadmiumgehalt in der Lösung verbraucht.

Beträgt der Abbrand an Zink und der Übergang in die Schlacke 4% und die Menge des Zinkstaubs — mit 5% vom Gewicht des Barrenzinks, insgesamt also 4 + 5 = 9%, dann ist die Leistung der Abteilung je 24 Stunden:

$$m = \frac{30000}{360} = 83,3 \text{ t Barrenzink,}$$

oder

$$m_1 = 83,3 \cdot 1,09 = 90,8 \text{ t Kathodenzink in 24 Stunden.}$$

Bestimmung der aktiven Kathodenfläche sämtlicher Bäder

$$F = \frac{m \cdot 1000 \cdot 1000}{D_K \cdot 24 \cdot 1,219 \cdot \eta_i} = \frac{90,8 \cdot 1000 \cdot 1000}{400 \cdot 24 \cdot 1,219 \cdot 0,93} = \frac{90800}{10,88} = 8,350 \text{ m}^2.$$

Abmessungen der Kathode

Die Kathoden werden aus einer genormten Aluminiumtafel (1000 · 2000 mm) angefertigt, wobei aus einer Tafel 3 Kathoden in der Abmessung 1000 · 666 mm herauskommen.

An den Kanten der Kathode werden Holzleisten befestigt, die die Dendritenbildung verringern, und die das Abnehmen des Niederschlags erleichtern. Diese Leisten verringern die aktive Breite der Kathode um 10 mm auf jeder Seite. Bei einem Koeffizienten der Auffüllung des Bades von 0,85 m wird die Kathode

auf eine Tiefe von 0,86 m in den Elektrolyten eingetaucht. In diesem Fall beträgt die aktive Fläche einer Kathode (von beiden Seiten):

$$f_K = 0,86 \cdot 0,646 \cdot 2 = 1,11 \text{ m}^2.$$

Die Gesamtzahl der Kathoden im Werk ist demnach $\frac{8350}{1,11} = 7522$ Stück.

Wahl der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Stromdichte

Die Zusammensetzung des Elektrolyten ist sehr eng mit der Stromdichte verbunden. Bei der Berechnung betrachten wir die Arbeit mit einem veränderlichen Säuregehalt (Kaskadenspeisung) und auch die gewöhnliche Arbeitsweise mit einem unveränderlichen Säuregehalt in den Bädern. Die Bestimmung der günstigsten Stromdichte und der vorteilhaftesten Zusammensetzung des Elektrolyten führen wir unter Benutzung der Diagramme (Bild 11, 12 und 13) durch. Für einen veränderlichen Säuregehalt (c) ist der Energieverbrauch als ein Durchschnittswert in den Grenzen des gegebenen Säuregehalts berechnet worden:

$$W = \int_{c_1}^{c_2} a \varphi(c);$$

diese Angaben sind in der Tafel 30 angeführt.

Tafel 30

Energieverbrauch für eine t Zink bei einem veränderlichen Säuregehalt, kWh

Säuregehalt des Elektrolyten g/l	Stromdichte, A/m ²				
	108	270	380	540	1080
60—100	2675	2946	3130	3387	4420
60—120	2790	2990	3125	3342	4250
80—140	3206	3160	3140	3264	3944

Der Energieverbrauch ist für drei Varianten der Änderung des Säuregehalts berechnet. Mit Interpolation ist auch der Energieverbrauch für andere Stromdichten bestimmt worden (200, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 700 A/m²), und durch Multiplikation mit den Kosten für 1 kWh sind auch die Kosten der Elektroenergie zur Erzeugung von 1 t Kathodenzink ermittelt worden.

15. Elektrolytische Abscheidung von Zink

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tafeln 31 und 32 für drei Varianten des veränderlichen Säuregehalts und für vier Varianten der Arbeit mit einem unveränderlichen Säuregehalt angeführt.

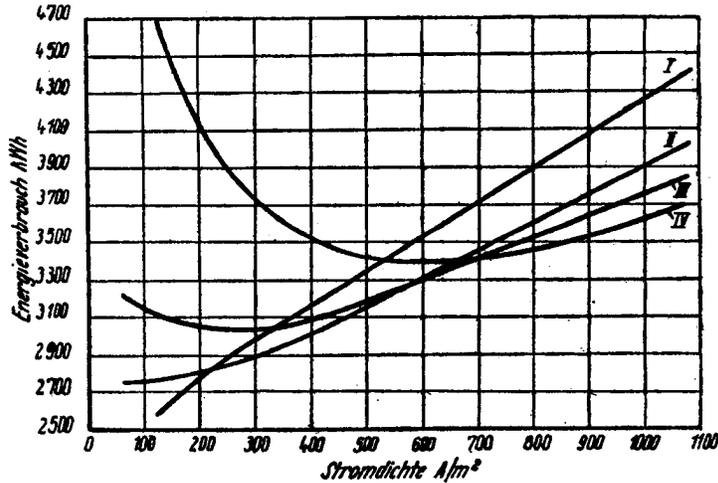


Bild 14. Abhängigkeit des Energieverbrauchs von der Stromdichte bei verschiedener Konzentration der Schwefelsäure
 I = 80; II = 100; III = 120; IV = 140 (g/l)

Tafel 31

Verbrauch an Energie und Selbstkosten der Gleichstromenergie bei einem veränderlichen Säuregehalt der Elektrolyten

Stromdichte A/m ²	Säuregehalt des Elektrolyten, g/l					
	60—100		60—120		80—140	
	Energiever- brauch, kWh	Selbstkosten der Energie, Rubel	Energiever- brauch, kWh	Selbstkosten der Energie, Rubel	Energiever- brauch, kWh	Selbstkosten der Energie, Rubel
200.....	2830	84,90	2894	86,82	3150	94,50
300.....	3000	90,00	3027	90,51	3130	93,90
350.....	3080	92,40	3090	92,70	—	—
400.....	3160	94,80	3155	94,65	3157	94,71
500.....	3320	99,60	3288	98,64	3233	96,99
550.....	3406	102,18	3359	100,77	3276	98,28
600.....	3500	105,06	3443	103,29	3326	99,78
700.....	3693	110,79	3611	108,33	3465	103,95

140

V. Elektrolytische Erzarbeitung

Tafel 32

**Verbrauch an Energie und Selbstkosten
der Gleichstromenergie bei einem konstanten Säuregehalt des Elektrolyten**

Stromdichte A/m ²	Säuregehalt des Elektrolyten, g/l							
	80		100		120		140	
	Energiever- brauch, kWh	Selbstkosten der Energie, Rubel	Energiever- brauch, kWh	Selbstkosten der Energie, Rubel	Energiever- brauch, kWh	Selbstkosten der Energie, Rubel	Energiever- brauch, kWh	Selbstkosten der Energie, Rubel
200.....	2790	83,70	2820	84,60	3060	91,80	4140	124,20
300.....	2980	89,40	2920	87,60	3020	90,60	3740	112,20
350.....	3060	91,80	2970	89,10	3050	91,50	3620	108,60
400.....	3160	94,80	3030	90,90	3080	92,40	3540	106,20
450.....	3250	97,50	3100	93,00	3140	94,20	3480	104,40
500.....	3340	100,20	3170	95,10	3190	95,70	3430	102,90
550.....	3420	102,60	3240	97,20	3250	97,50	3410	102,30
600.....	3520	105,60	3320	99,60	33	99,00	3400	102,00
700.....	3700	111,00	3460	103,80	3400	102,00	3410	102,30

Außer den Kosten der Elektroenergie muß man noch die der Amortisation des Gebäudes, der Bäder und der Hilfsausrüstung und des Elektrolyten, sowie für Arbeitskräfte, für die Abkühlung des Elektrolyten und für das Auslaugen berücksichtigen.

Mit der Änderung der Stromdichte schwankt auch sehr stark die Kapazität der Bäder, deswegen kann man als Grundlage der Berechnung die Werkausgaben, die auf 1 m³ des Bades entfallen, annehmen.

Das Volumen der Bäder zur Erzeugung von 1 t Kathodenzink kann man aus folgender Formel bestimmen:

$$V = \frac{1 \cdot 10^6}{F \eta_i D_K \cdot q \cdot h}$$

wo F die Fläche der Kathoden auf 1 m³ des Bades;

η_i die kathodische Stromausbeute;

D_K die Stromdichte in A/m²;

q das elektrochemische Äquivalent des Zinks in 1 Ah (1,2194 g);

h die Anzahl der Arbeitsstunden des Werks im Jahr (24 · 360 = 8640)

ist.

15. Elektrolytische Abscheidung von Zink

141

Auf Grund der praktischen Ergebnisse der modernen Werke schwankt die Größe F zwischen 9 und 10 und erreicht sogar 11 („Elektrozink“); wir nehmen $F = 11$ an.

Dann erhalten wir:

$$V = \frac{10^8}{11 \cdot 1,2194 \cdot 8640} \cdot \frac{1}{\eta_i D_K} = \frac{10^8}{1,16 \cdot 10^8} = \frac{1}{\eta_i D_K} = 8,63 \frac{1}{\eta_i D_K}$$

Um die Kosten für eine Tonne Kathodenzink (Werkausgaben für 1 t Kathodenzink) zu ermitteln, muß man die Jahresausgaben, bezogen auf 1 m³ des Bades kennen. Nach Multiplikation dieser Größe mit dem Volumen des Bades zur Erzeugung von 1 t Zink (V) erhalten wir die Formel für die Berechnung der Werkausgaben für 1 t Zink

$$W_Z = aV,$$

wo W_Z die Werkausgaben für 1 t Zink, die sich aus den Ausgaben für die Ausrüstung, für den Elektrolyten, für die Arbeitskräfte und für das Gebäude zusammensetzen;

a die Jahresausgaben des Werkes, bezogen auf 1 m³ des Bades

ist.

Beim Werk in Tscheljabinsk beträgt $a = 900$ Rubel und beim Werk „Elektrozink“ $a = 1150$ Rubel.

In unserem Fall können wir $a = 1100$ annehmen, weil bei den Schwankungen dieser Zahl unser endgültiges Ziel (die Bestimmung der günstigsten Stromdichte) doch erreicht wird, da diese Zahl sich in gleicher Weise bei verschiedenen Stromdichten auswirkt. Somit erhalten wir:

$$W_Z = a \cdot V = 1100 \cdot 8,63 \frac{1}{\eta_i D_K} = 9493 \frac{1}{\eta_i D_K}$$

Bei der Benutzung dieser Formel zur Bestimmung der Werkausgaben für 1 t Kathodenzink bei verschiedenen Stromdichten kann man die kathodische Stromausbeute den Diagrammen von Hansen (Bild 11 und 12) entnehmen.

Für einen veränderlichen Säuregehalt muß man ebenfalls die kathodische Stromausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte berechnen. Zur Erleichterung der Berechnungen bauen wir ein Diagramm (Bild 15) auf.

In Abhängigkeit von der Stromdichte ändert sich sehr stark der Verbrauch an Kühlwasser. Der Wasserverbrauch für 1 t Zink auf Grund von Angaben des Werkes Great-Falls ist in Tafel 33 angeführt.

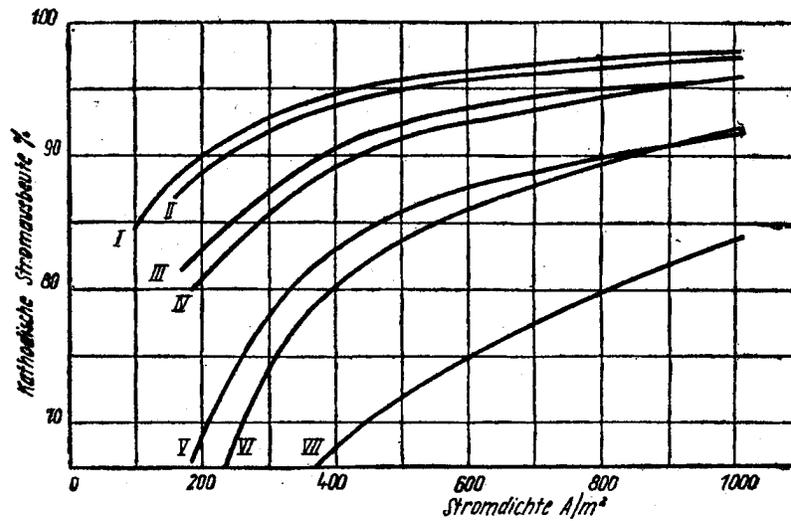


Bild 15. Änderung der kathodischen Stromausbeute mit der Stromdichte bei verschiedenen Konzentrationen der Schwefelsäure

I = 80; II = 60 bis 100; III = 80 bis 120; IV = 100; V = 80 bis 140; VI = 120; VII = 140 (g/l)

Tafel 33

Wasserverbrauch in Abhängigkeit von der Stromdichte

Stromdichte A/m²	Wasser- verbrauch m³	Kosten des Wassers Rubel	Stromdichte A/m²	Wasser- verbrauch m³	Kosten des Wassers Rubel
200	21,3	1,07	500	134,0	6,70
300	48,0	2,4	550	162,0	8,10
350	54,0	2,7	600	192,0	9,60
400	85,5	4,27	700	252,0	12,60
450	108,0	5,40	800	314,0	15,70

Unter Benutzung der Formel $W_K = \frac{i}{\eta_{DK}}$ und der Tafel 33 können

wir die volle Summe der Werkausgaben für verschiedene Stromdichten berechnen. Auf Grund dieser Berechnungen sind Tafeln 34 und 35 für die beiden Varianten aufgestellt.

15. Elektrolytische Abscheidung von Zink

143

Tafel 34

Kosten der Elektrolyse bei einem veränderlichen Säuregehalt des Elektrolyten, Rubel

Stromdichte A/m ²	Säuregehalt des Elektrolyten, g/l								
	60—100			60—120			80—240		
	Energie	Werk- ausgaben	Insgesamt	Energie	Werk- ausgaben	Insgesamt	Energie	Werk- ausgaben	Insgesamt
200	84,90	54,60	139,50	86,82	58,77	145,59	94,50	69,00	163,50
300	90,00	36,90	126,90	90,51	38,45	128,96	93,90	43,00	136,90
350	92,40	31,0	123,40	92,70	33,20	125,90	—	—	—
400	94,80	29,57	124,37	94,65	30,42	125,07	94,71	32,77	127,48
450	97,50	27,75	125,25	96,63	28,40	125,03	95,85	30,20	126,05
500	99,60	26,70	126,30	98,64	27,20	125,84	96,99	28,80	125,79
550	102,18	26,20	128,38	100,77	26,66	127,43	98,28	28,00	126,28
600	105,06	26,15	131,21	103,29	26,53	129,82	99,78	27,70	127,48
700	110,79	26,68	137,47	108,33	27,00	135,33	103,95	27,90	131,85

Tafel 35

Kosten der Elektrolyse bei einem konstanten Säuregehalt des Elektrolyten, Rubel

Stromdichte A/m ²	Säuregehalt des Elektrolyten, g/l											
	80			100			120			140		
	Energie	Werk- ausgaben	Insgesamt	Energie	Werk- ausgaben	Insgesamt	Energie	Werk- ausgaben	Insgesamt	Energie	Werk- ausgaben	Insgesamt
200	83,70	53,80	141,10	84,60	59,47	144,07	31,80	74,37	166,17	124,20	—	—
300	89,40	36,60	126,00	87,60	39,20	126,80	90,60	45,60	136,80	112,20	—	—
350	91,80	31,60	123,40	89,10	33,50	122,60	91,50	37,95	130,05	108,60	—	—
400	94,80	29,40	124,20	90,90	30,77	121,67	92,40	33,77	127,37	106,20	35,60	141,20
450	97,50	27,60	125,10	93,00	29,20	122,20	94,20	30,90	125,10	104,40	35,40	139,80
500	100,20	26,60	126,80	95,10	27,50	122,60	95,70	29,20	124,90	102,90	33,20	136,10
550	102,60	26,00	128,60	97,20	26,75	123,95	97,50	28,40	127,10	102,30	31,75	134,05
600	105,60	26,00	131,60	99,60	26,66	126,26	99,00	28,00	128,20	102,00	30,85	132,85
700	111,00	26,60	137,60	103,80	27,05	130,85	102,00	28,05	131,25	102,30	28,15	130,45
800										103,80	30,55	134,35

Zum bequemeren Vergleich der durchgeführten Berechnungen für die Auswahl der wirtschaftlichen Stromdichte führen wir noch eine Zusammenstellung (Tafel 36) an.

Tafel 36

Ausgaben für die Elektrolyse, die nach zwei Varianten durchgeführt wird

	bei ansteigendem Säuregehalt			bei konstantem Säuregehalt			
	60-100	60-120	80-140	80	100	120	140
Gehalt an freier Säure im Elektrolyten, g/l	60-100	60-120	80-140	80	100	120	140
Wirtschaftliche Stromdichte A/m ²	325-425	400-500	450-550	325-425	350-450	450-550	600-800
Stromdichte, die einem Minimum der Ausgaben entspricht, A/m ²	375	450	500	375	400	500	700
Ausgaben für die Elektrolyse, Rubel	123,40	125,03	125,79	123,40	121,67	124,90	130,45

Aus der Tafel 36 ist ersichtlich, wie mit dem Anwachsen des Säuregehalts des Elektrolyten auch die wirtschaftliche Stromdichte ansteigt. Beim Vergleich der ermittelten Zahlenwerte ersieht man, daß die zweite Variante (die Arbeit mit einem unveränderlichen Säuregehalt des Elektrolyten) viel billiger erscheint.

Bei der Lösung der Frage des Säuregehalts des Elektrolyten muß man nicht nur die Wirtschaftlichkeit des Werkes berücksichtigen, sondern auch die der mit dem Werk sehr eng verbundenen Abteilung für die Auslaugung.

Bei einem hohen Säuregehalt des verbrauchten Elektrolyten, welcher in die Abteilung für die Auslaugung zugeführt wird, kann man das Fassungsvermögen der Apparatur für die Auslaugung und die Abmessungen des Gebäudes bedeutend verringern und dadurch auch die Ausgaben für das Auslaugen senken.

Bei der Wahl des Säuregehalts des Elektrolyten darf man allerdings die Schwierigkeiten der Arbeit mit an Zink reichen neutralen Lösungen und auch die Notwendigkeit der Verringerung des Säuregehalts bei verunreinigten Elektrolyten, besonders bei einem hohen Kobaltgehalt, nicht vergessen. (Der Säuregehalt darf 70 bis 80 g/l nicht übersteigen). Um die Wirtschaftlichkeit der Abteilung für die Auslaugung und der Abteilung für Elektrolyse in Verbindung zu bringen, benutzen wir die Zahlenangaben der Ausgaben für die Amortisation und für die Wartung der Ausrüstung der Abteilung für die Auslaugung (ohne Ausgaben für das Gebäude und für die Arbeitskräfte), die von Jessin und Gajew angegeben werden (Tafel 37) [14].

Tafel 37

**Amortisation und Wartung der Ausrüstung in der Abteilung für das Auslaugen
in Abhängigkeit vom Säuregehalt des verbrauchten Elektrolyten, Rubel**

	Säuregehalt des Elektrolyten g/l		
	80	100	200
Ausgaben für die Ausrüstung der Abtei- lung für die Auslaugung	22,62	20,18	18,43
Ausgaben für die Elektrolyse	123,40	121,67	124,90
Insgesamt	146,02	141,85	143,33

Somit erscheint als der günstigste Säuregehalt in unserem Fall der Gehalt von 100 g/l bei einer Stromdichte von 400 A/m² bei einer kathodischen Stromausbeute von 93% (nach dem Diagramm von Hansen ist für den angegebenen Säuregehalt und für die angeführte Stromdichte die Größe von η_i mit 90% angegeben, aber bei einer Verwendung von Kolloiden und bei den Stachanow-schen Arbeitsmethoden kann man Stromausbeuten bis zu 93% erzielen).

Außer den oben erwähnten wirtschaftlichen Faktoren wird die Wahl der Stromdichte auch noch von den technologischen Faktoren beeinflusst, zum Beispiel der Gehalt einiger Beimischungen (besonders Kobalt), die uns zwingen, die Arbeit mit einem niedrigeren Säuregehalt des Elektrolyten durchzuführen.

Zusammensetzung des verbrauchten Elektrolyten

Da wir das Arbeitssystem mit einer unveränderlichen Zusammensetzung des Elektrolyten in den Bädern gewählt haben, so entspricht die Zusammensetzung des Elektrolyten im Elektrolyseprozeß vollkommen der Zusammensetzung des verbrauchten Elektrolyten, welche durch den Zinkgehalt in der neutralen Lösung und durch die Arbeitsweise des Bades bestimmt wird (d. h. durch die Menge des in das Bad in der Zeiteinheit eingeführten Elektrolyten).

Von der Zusammensetzung des verbrauchten Elektrolyten wird der Gehalt an Schwefelsäure (bei uns 100 g/l) und an Zink bestimmt. Der Zinkgehalt schwankt zwischen 35 und 65 g/l. Auf dem Werk Flin-Flon ist festgestellt worden, daß bei einem Säuregehalt von 100 bis 120 g/l am günstigsten das Verhältnis $\frac{H_2SO_4}{Zn} = \frac{2}{1}$ ist (aber nicht darunter). Deswegen nehmen wir den Zinkgehalt im verbrauchten Elektrolyten mit 100 : 2 = 50 g/l bei einem Gehalt an Schwefelsäure von 100 g/l an.

Spannungsabfall in jedem Bad

Die Gesamtspannung im Bad setzt sich aus der Zersetzungsspannung V , aus dem Spannungsabfall im Elektrolyt E_{Ω} , aus dem Spannungsabfall in den Kontakten und Elektroden E_K , aus dem Spannungsabfall in den Leitungen (Kathodenstangen und Bordstangen) E_{st} und aus dem Spannungsabfall durch den Widerstand des Schlammes und infolge der Polarisation zusammen.

a) Zersetzungsspannung:

$$V = -E = -(e_A - e_K).$$

Der Elektrolyt enthält 100 g/l H_2SO_4 und 50 g/l Zn. Die Temperatur des Elektrolyten beträgt $40^\circ C$.

Die Konzentration der Wasserstoffionen in einer solchen Lösung beträgt:

$$C_{H^+} = \frac{100}{98,05} \cdot 2 = 2,04 \text{ gmol/l}$$

und die Konzentration der OH-Ionen (bei $40^\circ C$):

$$C_{OH^-} = \frac{K_w}{C_{H^+}} = \frac{3 \cdot 10^{-14}}{2,04} = 1,47 \cdot 10^{-14} \text{ gmol/l}$$

Der Koeffizient der Aktivität eines OH^- -Ions in der Lösung der gegebenen Konzentration beträgt ungefähr 0,75 und die Überspannung des Sauerstoffs an der Bleianode kann man bei einer Stromdichte von 400 A/m^2 mit 0,5 V annehmen.

Die Konzentration der Zinkionen ist:

$$C_{Zn^{++}} = \frac{50}{65,37} = 0,765 \text{ gmol/l}$$

der Koeffizient der Aktivität ist in dieser Lösung 0,0575. Dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} e_A &= e_{0,02} + \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} - \eta_{O_2} = -0,398 + \frac{8,3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 2,303}{96500} \lg \gamma_{OH^-} C_{OH^-} - 0,5 \\ &= -0,398 + 0,062 \lg (0,75 \cdot 1,47 \cdot 10^{-14}) - 0,5 \\ &= -0,398 + 0,062 \lg 1,1 \cdot 10^{-14} - 0,5 = -0,398 - 0,062 (-13,96) - 0,5 \\ &= -0,398 - 0,866 - 0,5 = -1,764 \text{ V}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e_K &= e_{O, Zn} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn} + \eta_{Zn} = +0,762 - 0,031 \lg \gamma_{Zn} C_{Zn} + 0,02 = \\ &+ 0,762 - 0,031 \lg (0,765 \cdot 0,0575) + 0,02 = +0,762 - 0,031 \lg 0,044 + 0,02 \\ &= +0,762 - 0,031 \lg (-1,357) + 0,02 = +0,762 + 0,042 + 0,02 \\ &= +0,824 \text{ V}. \end{aligned}$$

Die EMK beträgt:

$$E = e_A - e_K = -1,764 - (+0,824) = -1,764 - 0,824 = -2,588 \text{ V},$$

und die Zersetzungsspannung:

$$V = -E = -(-2,588) = +2,588 \text{ V} \approx 2,59 \text{ V}.$$

15. Elektrolytische Abscheidung von Zink

147

b) *Der Widerstand des Elektrolyten.* Unter Benutzung der Tafel 11 bestimmen wir jetzt den spezifischen Widerstand bei 40° C des Elektrolyten mit einem Gehalt von 50 g/l Zn und 100 g/l H₂SO₄.

Laut Tafel besitzt eine Lösung mit einem Gehalt von 100 g/l H₂SO₄ und 40 g/l Zn einen Widerstand von $\rho_{40} = 2,88 \Omega/\text{cm}^3$. Eine Lösung mit einem Gehalt von 100 g/l H₂SO₄ und 60 g/l Zn hat einen Widerstand $\rho_{40} = 3,14 \Omega/\text{cm}^3$, daraus folgt der spezifische Widerstand unseres Elektrolyten (50 g/l Zn und 100 g/l H₂SO₄)

$$\rho_{40} = \frac{2,88 + 3,14}{2} = 3,01 \Omega/\text{cm}^3.$$

Wir nehmen an, daß von den zulässigen Beimengungen folgende Mengen im Elektrolyt vorhanden sind: 7 g/l Mangan und 6 g/l Magnesium.

Der Einfluß der Beimengungen wird nach der Methode von *Skowronski* gefunden, wenn man den Einfluß vom Mangan analog dem Einfluß des Eisens nimmt. In bezug auf das Magnesium kann man auf Grund der Untersuchungen von *Tartar* und *Keiß* annehmen, daß 1 g/l Mg den prozentualen Widerstand der Lösung um 2,1% erhöht.

Die Korrektur für Mangan lautet dann:

$$p_1 = 100 + 0,8 \cdot 7,0 = 105,6\%$$

Die Korrektur für Magnesium lautet:

$$p_2 = 100 + 2,1 \cdot 6,0 = 112,6\%$$

Der spezifische Widerstand des Elektrolyten beträgt also:

$$\rho = 3,01 \frac{105,6 \cdot 112,6}{100 \cdot 100} = 3,58 \Omega.$$

Bei Berücksichtigung, daß im Elektrolyten Kieselsäure, Kalzium und Salze der Alkalimetalle vorhanden sind, erhöht man den Widerstand des Elektrolyten um 20%:

$$\rho = 3,58 \cdot 1,20 = 4,3 \Omega/\text{cm}^3.$$

Der Spannungsabfall im Elektrolyten, in welchem die Abmessungen des Bades nicht enthalten sind, mit Ausnahme der Entfernung von der Anode bis zur Kathode, kann auch nach folgender Formel berechnet werden:

$$E = \frac{D_K \rho l}{10000},$$

wo D_K die kathodische Stromdichte in A/m²;

ρ der spezifische Widerstand des Elektrolyten in Ω/cm^3 ;

l die Entfernung zwischen den Elektroden in cm

ist.

Bei dieser Berechnung ermitteln wir den Spannungsabfall im Elektrolyten auf der ganzen Länge des Bades.

Die Entfernung zwischen den Achsen gleichnamiger Elektroden beträgt bei den meisten Werken, die nach dem genormten Verfahren arbeiten, 75 bis 90 mm, was einer Entfernung von der Anode bis zur Kathode von 30 bis 40 mm entspricht.

Nehmen wir an:

$$l = 34 \text{ mm} = 3,4 \text{ cm};$$

dann erhält man:

$$E_{\Omega} = \frac{400 \cdot 4,3 \cdot 3,4}{10000} = 0,585 \text{ V.}$$

c) Den Spannungsabfall in der Anode kann man mit 0,02 V und den in den Kontakten mit 0,03 V annehmen.

d) Der Spannungsabfall in den Kathodenstangen beträgt 0,02 V (siehe Kapitel Elektroraffinierung des Kupfers) und in den Bordschienen — 0,03 V.

e) Den Spannungsabfall im Schlamm kann man analog mit der Elektrolyse des Kupfers mit 30% vom Widerstand des Elektrolyten annehmen, d. h. $0,585 \cdot 0,30 = 0,175 \text{ V}$. Dieser Zahlenwert ist nicht übertrieben, da der Spannungsabfall nicht nur durch den Schlamm hervorgerufen wird, sondern auch durch den Widerstand der Blasen des gasförmigen Sauerstoffs, der sich an der Anode entwickelt. Die Gesamtgröße des Spannungsabfalls im Bad beträgt dann:

$$E = 2,59 + 0,05 + 0,05 + 0,585 + 0,175 = 3,45 \text{ V.}$$

Der ermittelte Zahlenwert liegt sehr nahe bei den Ergebnissen der Praxis, bei einer Entfernung zwischen gleichnamigen Elektroden von 80 mm (von der Anode bis zur Kathode 34 mm).

Bestimmung der Anzahl der Bäder

Zunächst bestimmen wir die Leistung des Gleichstromgenerators. Die Leistung der Abteilung zur Gewinnung von Kathodenzink beträgt 90,8 t in 24 Stunden.

Um die Leistung der Umformeranlage zu bestimmen, benutzt man nachstehende Formel:

$$W = \frac{mE_B \cdot 1000}{24\eta_i 1,219},$$

wo m die Leistung der Abteilung zur Gewinnung von Kathodenzink in 24 Stunden;

E_B der Spannungsabfall im Bad in V;
die kathodische Stromausbeute in Teilen einer Einheit;

24 die Anzahl der Stunden am Tage;

1,219 das elektrochemische Äquivalent des Zinks auf 1 Ah;

W die Leistung der Gleichrichteranlage an Gleichstrom, kW,

ist.

15. Elektrolytische Abscheidung von Zink

149

In diesem Fall erhält man:

$$W = \frac{90,8 \cdot 3,45 \cdot 1000}{24 \cdot 0,93 \cdot 1,219} = 11500 \text{ kW.}$$

Bei der Auswahl der Gleichrichter halten wir uns an die Regel, die Apparatur, die von der sowjetischen Industrie mit genormten Leistungsangaben geliefert wird, anzunehmen.

Es wird bei den Zinkwerken vorgezogen, Quecksilbergleichrichter zu verwenden. Die normale Spannung derselben beträgt 525 V mit der Möglichkeit einer stufenweisen Regelung in den Grenzen von 10% dieser Größe. Die Stromstärke eines Gerätes beträgt 5500 A, d. h. die Leistung einer jeden Quecksilber- röhre beträgt ungefähr 2890 kW (genauer 2887 kW).

Wir benötigen: $\frac{11500}{2887} = 3,98 \approx 4$ das heißt vier Quecksilbergleichrichter. Diese

Geräte verbinden wir zu zwei elektrischen Kreisen (Sektionen) mit je zwei Gleichrichtern in jeder Sektion. In jedem Kreis sind die Gleichrichter parallel verbunden und verfügen über einen Strom mit einer Spannung von 525 V und einer Stärke von 11000 A.

Mit der Stromstärke bestimmen wir im Bad die Anzahl der Kathoden nach folgendem Verfahren. Zuerst bestimmt man die gesamte Kathodenfläche des Bades nach der Formel:

$$f_B = \frac{I}{DK} = \frac{11000}{400} = 27,5 \text{ m}^2.$$

Nach Division der ermittelten Größe durch die Fläche einer jeden Kathode (1,11 m²) finden wir die Anzahl der Kathoden im Bad:

$$n_K = \frac{f_B}{f} = \frac{27,5}{1,11} = 24,8.$$

Wir nehmen also für das Bad 25 Kathoden und 26 Anoden. Dabei beträgt die tatsächliche Stromdichte:

$$D_K = \frac{I}{n_K f} = \frac{11000}{25 \cdot 1,11} = 396,4 \text{ A/m}^2.$$

Wird eine Kathode herausgenommen, kann die Stromdichte bis auf $\frac{11000}{24 \cdot 1,11} = 413 \text{ A/m}^2$ erhöht werden.

Die Anzahl der Bäder kann man aus der Spannung des elektrischen Kreises bestimmen:

$$N = \frac{E_{Kr}}{E_B} = \frac{525}{3,45} = 152,2 \text{ Bäder in einer Sektion.}$$

Diese Anzahl kann auch auf eine andere Weise bestimmt werden, wenn man von der bereits früher berechneten Gesamtzahl der Kathoden in der Ab-

teilung (7522) ausgeht. Da in einem jeden Bad 25 Kathoden vorhanden sind, so muß die Anzahl der Bäder in der Abteilung wie folgt sein:

$$N = \frac{7522}{25} = 301 \text{ Bäder.}$$

Diese Anzahl der Bäder gewährleistet genau die vorgeschriebene Leistungsfähigkeit bei einer Stromdichte von 400 A/m^2 . Da die berechnete Stromdichte $396,4 \text{ A/m}^2$ beträgt, und die Bäder einen periodischen Stillstand zur Beseitigung des Schlammes benötigen, so nehmen wir die Gesamtzahl der Bäder in der Abteilung mit einer gewissen Reserve von 304 Stück an (152 Stück in einer jeden Sektion). Die Spannung des Stromkreises läßt eine derartige Annahme zu.

Die Bestimmung der Abmessung und des Volumens des Bades

Die Entfernung vom Rand der Kathode bis zu den Wänden des Bades beträgt gewöhnlich 75 bis 100 mm, folglich ist die Breite des Bades $b = 0,67 + 2 \cdot 0,090 = 0,85 \text{ m}$.

Die Länge des Bades setzt sich wie folgt zusammen: 1. aus der Gesamtstärke der 25 Kathoden, 2. aus der Gesamtstärke der 26 Anoden, 3. aus der Gesamtlänge der $25 \times 2 = 50$ Zwischenräume zwischen den Elektroden, 4. aus dem Abstand der äußersten Anoden von den Wänden des Bades.

Die Stärke einer Kathode ist 4 mm, der Anode 8 mm, die Entfernung von der Kathode bis zur Anode 34 mm, die Entfernung von den äußersten Anoden bis zu den Wänden des Bades 200 bis 250 mm. Dann ist die Länge des Bades:

$$l = 25 \cdot 4 + 26 \cdot 8 + 50 \cdot 34 + 252 = 100 + 208 + 1700 + 252 \\ = 2260 \text{ mm} = 2,26 \text{ m.}$$

Die Tiefe des Bades muß zur ruhigen Abscheidung des Schlammes mindestens 40 cm größer sein als die Länge des eingetauchten Teiles der Kathode:

$$b = 0,86 + 0,44 = 1,30 \text{ m.}$$

Das Volumen des Bades, welches mit dem Elektrolyten gefüllt ist, beträgt:

$$V = b l b = 0,85 \cdot 2,26 \cdot 1,30 = 2,5 \text{ m}^3.$$

Die aktive Fläche der Kathoden im Bad beträgt $27,5 \text{ m}^2$, dann ist die aktive Fläche des Bades, bezogen auf 1 m^3 des Volumens des Bades:

$$F = \frac{f_B}{V_B} = \frac{27,5}{2,5} = 11,0,$$

was vollkommen mit den Erfahrungswerten bei den modernen Werken übereinstimmt.

15. Elektrolytische Abscheidung von Zink

151

Die Menge des Elektrolyten, welche dem Bad zugeführt wird

Der verbrauchte Elektrolyt enthält 50 g/l Zn und 100 g/l H₂SO₄. Soweit die Schwefelsäure bei der Elektrolyse des Zinksulfats gebildet wird und die Bäder mit einer neutralen Lösung gespeist werden, kann man aus der Menge der freien Schwefelsäure im Elektrolyt auch die Menge des gewonnenen Zinks und den Zinkgehalt, der im neutralen Elektrolyt enthalten sein muß, bestimmen. Aus diesen zwei Zahlenwerten kann man auch die Menge der jedem Bad zugeführten Lösung berechnen:

$$p_1 = 50 + 100 \frac{65,37}{98,05} = 50 + 66,6 = 116,6 \text{ g/l Zn im neutralen Elektrolyt}$$

Die Menge des jedem Bad zugeführten Elektrolyten wird nach folgender Formel berechnet:

$$Q = \frac{Iq\eta_i N}{p_1 - p_2},$$

wo Q die Menge des dem Bad oder der Kaskade zugeführten neutralen Elektrolyten in l/h,

I die Stromstärke im Bad in A,

q das elektrochemische Äquivalent des Metalls in g auf 1 Ah (für Zink 1,2194),

η_i die kathodische Stromausbeute in Teilen einer Einheit,

N die Anzahl der Bäder im Kaskadensystem (bei einem unveränderlichen Säuregehalt und bei einer Zufuhr des Elektrolyten in jedes Bad), die mit 1 angenommen wurde,

p_1 der Zinkgehalt im neutralen Elektrolyten in g/l,

p_2 der Zinkgehalt im verbrauchten Elektrolyten in g/l

ist.

In unserem Fall wird einem Bad zugeführt:

$$Q_1 = \frac{11000 \cdot 1,219 \cdot 0,93 \cdot 1}{116,6 - 50} = 187,3 \text{ l/h} = 45, \text{ m}^3/24 \text{ Std.}$$

Bei der gegebenen Arbeitsweise benötigt man für alle Bäder:

$$Q = 304, Q_1 = 304 \cdot 0,1873 = 57 \text{ m}^3/\text{h} = 1368 \text{ m}^3/24 \text{ Std.}$$

Die Energieausbeute und der Wirkungsgrad des Bades

Die Energieausbeute ist am einfachsten aus der Formel (41) zu bestimmen:

$$B = \eta_i \frac{V_p - \eta_{O_2}}{E_B} \cdot 100 = \frac{2,590 - 0,5}{3,45} \cdot 0,93 \cdot 100 = \frac{2,090}{3,45} \cdot 0,93 \cdot 100 = 56,3\%$$

Der Wirkungsgrad des Bades beträgt:

$$K = \frac{V_p}{E_B} \eta_i \cdot 100 = \frac{2,590}{3,45} \cdot 0,93 \cdot 100 = 69,8\%$$

Der Energieverbrauch an Gleichstrom auf 1 t Kathodenzink bei zwei Serien von Bädern beträgt:

$$W_1 = \frac{E \cdot I \cdot 24}{m \cdot 1000} = \frac{525 \cdot 11000 \cdot 24 \cdot 2}{90,8 \cdot 1000} = 3050 \text{ kWh.}$$

Der Energieverbrauch an Gleichstrom auf 1 t Barrenzink ist:

$$W_2 = \frac{525 \cdot 11000 \cdot 24 \cdot 2}{83,33 \cdot 1000} = 3325 \text{ kWh.}$$

Die für die Zersetzung des schwefelsauren Zinks verbrauchte Energie wird (ohne die Verluste im Elektrolyt, im Schlamm, in den Kontakten und in den Leitungen), das heißt für die elektrochemischen Prozesse (unter Berücksichtigung der Überspannung des Sauerstoffs) beträgt:

$$W_3 = \frac{V_p I}{q} = \frac{2,590 \cdot 1 \cdot 1000}{1,219} = 2125 \text{ kWh}$$

auf 1 t Kathodenzink; wenn die Überspannung des Sauerstoffs nicht vorhanden wäre, so müßte man auf 1 t Kathodenzink die folgende Energiemenge aufwenden:

$$W_4 = \frac{(V_p - \eta_{O_2}) \cdot I}{q} = \frac{2,090 \cdot 1 \cdot 1000}{1,219} = 1714 \text{ kWh.}$$

Wärmebilanz des Bades

Bei der Aufstellung der Wärmebilanz des Bades nehmen wir einige Vereinfachungen der Berechnung an.

Die Wärmezufuhr in das Bad setzt sich aus der Wärme, die vom Strom bei der Überwindung des Widerstands des Elektrolyten, des Schlammes und des Widerstands der Elektroden entwickelt wird, und aus der Wärme, die durch den neutralen Elektrolyten eingebracht wird, zusammen. Der Wärmeverbrauch (Wärmeverluste) setzt sich aus den Wärmeverlusten infolge der Verdampfung und der Verspritzung des Elektrolyten, aus den Wärmeverlusten durch Ausstrahlung und durch die Wärmeübertragung der Badwände und aus den Wärmeverlusten mit dem abgeführten Elektrolyten zusammen.

Zur Vereinfachung der Berechnung rechnet man die Menge der in das Bad zugeführten Lösung (187,3 l/h) in Gewichtseinheiten um.

In das Bad wird in einer Stunde 187,3 l neutraler Elektrolyt mit einem Zinkgehalt von 116,6 g/l zugeführt. Das spezifische Gewicht des Elektrolyten beträgt 1,268, d. h. in Gewichtseinheiten $1,268 \cdot 187,3 = 237,5 \text{ kg}$.

Im Bad werden aus jedem Liter 66,6 g Zink gewonnen, also insgesamt in einer Stunde: $66,6 \cdot 187,3 = 12,47 \text{ kg}$. An der Anode werden $\frac{12,47 \cdot 16}{65,37} = 3,05 \text{ kg}$ Sauerstoff ausgeschieden.

15. *Elektrolytische Abscheidung von Zink*

153

Insgesamt wird also bei der Elektrolyse entfernt:

$$12,47 + 3,05 = 15,52 \text{ kg,}$$

und es verbleibt an Elektrolyten:

$$237,5 - 15,5 = 222 \text{ kg.}$$

Die Verdampfung und Verspritzung betragen nach den Angaben des Werkes Great Folls 1,3 kg in 1 Stunde von 1 m² des Badspiegels. Unser Bad hat einen Spiegel von 1,72 m² und verliert in 1 Stunde

$$1,3 \cdot 1,72 = 2,24 \text{ kg.}$$

Folglich fließt aus dem Bad in jeder Stunde die nachfolgende Menge des verbrauchten Elektrolyten:

$$222 - 2,2 = 219,8 \text{ kg}$$

oder in Volumeneinheiten, bei einem spezifischen Gewicht dieses Elektrolyten (50 g/l Zn und 100 g/l H₂SO₄) von 1,164.

$$\frac{219,8}{1,164} = 188,81^{17}.$$

Die Temperatur des neutralen Elektrolyten ist 35° C und seine spezifische Wärmekapazität 0,78.

Wir berechnen jetzt den Zugang an Wärme:

a) durch die Erwärmung durch den Strom

$$Q = 0,239 \text{ EIt.}$$

E den Spannungsabfall im Elektrolyten, im Schlamm und in den Elektroden entnehmen wir aus der Energiebilanz des Bades, derselbe beträgt:

$$0,585 + 0,175 + 0,02 = 0,78 \text{ V.}$$

Daraus folgt:

$$Q = 0,239 \cdot 0,78 \cdot 11000 \cdot 3600 = 7380000 \text{ cal/h} = 7380 \text{ kcal/h;}$$

b) mit neutralem Elektrolyten:

$$Q = 237,5 \cdot 0,78 \cdot 35 = 6490 \text{ kcal/h.}$$

Insgesamt beträgt der Zugang an Wärme 7380 + 6490 + 13870 kcal/h.

17) Diese Erscheinung der Vergrößerung des Volumens des Elektrolyten hatten Jessin und Gajew auf dem Werk in Leninogorsk beobachtet.

Wärmeverbrauch

a) Mit dem verbrauchten Elektrolyten geht bei der spezifischen Wärmekapazität desselben von 0,80 folgende Wärmemenge ab:

$$Q = 219,8 \cdot 40 \cdot 0,80 = 7034 \text{ kcal.}$$

Die Oberfläche des Bades ist:

$$F = 0,85 \cdot 2,26 = 1,92 \text{ m}^2.$$

Die von den Elektroden eingenommenen Flächen betragen:
Kathoden mit Holzleisten:

$$0,69 \cdot 25 \cdot 0,004 = 0,069 \text{ m}^2;$$

und die Anoden (die Breite der Anode beträgt 0,97 von der Breite der Kathode):

$$0,666 \cdot 0,97 \cdot 26 \cdot 0,0018 = 0,134 \text{ m}^2.$$

Die Gesamtfläche, die von den Elektroden eingenommen ist, beträgt dann:

$$F_1 = 0,134 + 0,069 = 0,203 \text{ m}^2,$$

und der Spiegel des Bades ist:

$$F = 1,92 - 0,203 = 1,72 \text{ m}^2.$$

In Bild 8 finden wir, daß bei 40° C ein kg Wasser von 1 m² der freien Fläche in einer Stunde verdunstet, das heißt, es verdampfen insgesamt 1,72 kg Wasser.

Dazu wird die folgende Wärmemenge verbraucht:

$$Q = (618 - 40) \cdot 1,72 = 994,2 \text{ kcal/h.}$$

Verspritzt wird $1,72 \cdot 0,3 = 0,52$ kg/h Wasser, dadurch gehen verloren:

$$Q = 0,52 \cdot 0,82 \cdot 40 = 17,0 \text{ kcal.}$$

Insgesamt betragen die Verluste durch Verdampfung und Verspritzung:

$$994,2 + 17,0 = 1011,2 \text{ kcal/h.}$$

Nach den Untersuchungen von *Antisel* betragen die Verluste durch Ausstrahlung (und durch Konvention) und durch Wärmeübertragung 1/9 von den Verlusten durch Verdampfung und Verspritzung, d. h.:

$$\frac{1011,2}{9} = 112,4 \text{ kcal/h.}$$

Die Gesamtwärmeverluste des Bades sind demnach:

$$Q = 7034 + 1011,2 + 112,4 = 8158 \text{ kcal/h.}$$

Die Bilanz des Bades ist aktiv, d. h. es ist folgender Überschuß an Wärme vorhanden:

$$13870 - 8158 = 5712 \text{ kcal/h.}$$

Das Bad liefert in einer Stunde 12,47 kg Zink, damit entfallen auf 1 kg Zink:

$$\frac{5712}{12,47} = 458 \text{ kcal/h.}$$

16. Elektrolytische Gewinnung von Kupfer

155

Die etwas geringere Wärmezufuhr wird durch einen niedrigen Widerstand des Elektrolyten, durch geringe Entfernung zwischen den Elektroden, sowie auch durch die niedrigere Temperatur des neutralen Elektrolyten erklärt:

Verbrauch an Kühlwasser wird nach folgender Formel bestimmt:

$$W = \frac{Q}{t_1 - t_2},$$

wo $t_1 - t_2$ die Erhöhung der Temperatur des Kühlwassers,
 Q die überschüssige Wärme
 ist.

Diese Temperaturdifferenz ändert sich sehr stark. Die Konstruktion und der Zustand der Oberfläche des Kühlers üben einen besonders starken Einfluß auf diese Änderung aus.

Wenn man die Temperaturdifferenz $t_1 - t_2$ mit 10°C annimmt, so erhält man: $W = \frac{458}{10} = 45,8 \text{ m}^3$ Kühlwasser auf 1 t Kathodenzink.

Wie aus der Wärmebilanz des Bades ersichtlich ist, beeinflussen auch die Arbeitsweise des Bades (sein Widerstand), die Temperatur der neutralen Lösung, des Kühlwassers und der Zustand des Kühlers die Menge des verbrauchten Kühlwassers.

16. Elektrolytische Gewinnung von Kupfer

Die elektrolytische Gewinnung des Kupfers ist ein Beispiel der Elektrolyse bei einer inkonstanten Zusammensetzung des Elektrolyten.

Die Elektrolyse stellt das bevorzugte Verfahren der Abscheidung eines Metalls aus Erzlösungen in dem hydrometallurgischen Sulfatprozeß der Gewinnung von Kupfer dar. Der Sulfatprozeß wird überwiegend bei allen großen hydrometallurgischen Werken für die Kupfergewinnung angewandt. Der Ammoniakprozeß, bei dem die Elektrolyse nicht angewendet wird, hat eine viel geringere industrielle Bedeutung. Eine noch geringere Bedeutung besitzen die Sulfid- und Chloridprozesse, in denen das Kupfer aus den Lösungen durch Zementierung mit Eisen niedergeschlagen wird, genau so, wie auch in den kleinen Anlagen zur Durchführung des Sulfatprozesses.

Somit erscheint der elektrolytische Prozeß des Abscheidens von Kupfer aus Sulfatlösungen als das Hauptverfahren zur Gewinnung des Metalls in der Hydrometallurgie des Kupfers.

Die Wahl des Schemas der Zirkulation in diesem Prozeß und die Wahl der Zusammensetzung der Lösungen vor und nach der Elektrolyse hängen in bedeutendem Maße von der Zusammensetzung des verarbeiteten Erzes und in der Hauptsache von der Menge und vom Verhalten der im Erz enthaltenen Beimischungen ab.

Im Sulfatprozeß des Auslaugens der Erze wird als das Lösungsmittel Schwefelsäure und die saure Lösung des Ferrisulfats verwendet.

Die oxydierten Kupferminerale — Azurit und Malachit — werden schnell und vollständig in schwachen Lösungen der Schwefelsäure aufgelöst; zum Auslaugen der oxydierten Kupfererze genügt die Schwefelsäure allein. Dagegen benötigt man zum Auslaugen der Erze, die sekundäre Sulfidminerale enthalten, zur vollständigeren Gewinnung des Kupfers Ferrisulfatlösungen.

Beim Auslaugen des Erzes erstrebt man maximale Gewinnung des Kupfers bei einer minimalen Auflösung der Beimischungen, die der Elektrolyse schädlich sind und außerdem die Schwefelsäure verbrauchen.

Bei der Elektrolyse ist man bestrebt, einen möglichst hohen Ausgangsgehalt in der Lösung zu erzielen und das Kupfer aus der Lösung bis zu einem solchen Gehalt zu gewinnen, bei dem noch ein hochwertiger Niederschlag an der Kathode erzeugt wird. Der verbrauchte Elektrolyt wird für das Auslaugen neuer Partien des Erzes gebraucht, d. h. er bleibt im Umlauf.

Von den Beimischungen besitzen das Eisen und das Chlor eine besondere Bedeutung. Das Vorhandensein des Chlors im Elektrolyten ruft eine schnelle Abnutzung der Anoden hervor, deswegen werden die Lösungen vor der Elektrolyse einer speziellen Reinigung — Entchlorung — unterworfen. Das Eisen oxydiert sich an der Anode und geht in dreiwertiges Eisen über; das gebildete Ferrisulfat löst das Kupfer auf der Kathode, dadurch verringert sich die kathodische Stromausbeute und die Leistungsfähigkeit des Elektrolytbades.

Um die kathodische Stromausbeute in wirtschaftlich tragbaren Grenzen zu halten, muß man die Wirkung der Eisensalze beseitigen. Man kann diese entweder durch eine Erzaufbereitung vor dem Auslaugen (Erzeugung in verdünnter Schwefelsäure nicht löslicher Eisenverbindungen) oder durch Reinigung der Lösungen vom Eisen vor der Elektrolyse beziehungsweise durch Maßnahmen während des eigentlichen Elektrolyseprozesses erzielen.

Die erste Gruppe von Maßnahmen erscheint allgemein wirtschaftlich nicht vorteilhaft. Die zweite Gruppe besteht in einigen Werken in der Reinigung der Lösungen von Eisen durch Niederschlagen desselben mit Kalkstein oder basischer Kupferkarbonate (Werk Andes Kopper & Co.) bzw. in der Reduktion des Ferrisulfats unter Bildung von Ferrosulfat mit Hilfe von Schwefeldioxyd oder mit Hilfe von Zementkupfer.

Die dritte Gruppe von Maßnahmen schließt in sich die Verwendung von Diaphragmen (heute wird dieses Verfahren nicht angewandt) und die Verwendung einer solchen Zirkulation des Elektrolyten, daß das Ferrisulfat, das sich an der Anode gebildet hat, nicht Zeit hat, vollständig mit dem Kupfer auf der Kathode in Reaktion zu treten. Das zulässige Verhältnis des Kupfers und des Eisenoxyds im Elektrolyten wird experimentell bestimmt. Der Elektrolyt wird durch mehrere, in einer Kaskade aufgestellte Bäder geleitet, allmählich entkupfert und mit Eisenoxyd angereichert. Deswegen arbeiten die ersten Bäder der Kaskade mit einer höheren kathodischen Stromausbeute.

In Tafel 38 ist die Zusammensetzung des Elektrolyten bei verschiedenen Werken angegeben. Wie aus ihr ersichtlich, schwankt der Kupfergehalt im Elektrolyten, der in die Bäder eingeführt wird, bei allen Werken im Durchschnitt zwischen 26 und 30,5 g/l. Viel breiter sind die Grenzen des Kupfergehalts im verbrauchten Elektrolyten, und zwar von 10,7 bis 24,2 kg/l. Im Durchschnitt wird jedoch bei einer normalen Arbeit das Entkupfern bis zu einem Gehalt von 10 bis 16 g/l geführt, abgesehen vom Werk Andes, das mit einem sehr eisenarmen Elektrolyten (Reinigung der Lösung) arbeitet und welches den Kupfergehalt im verbrauchten Elektrolyten bis auf 10 g/l herunterdrückt.

Der hohe Kupfergehalt im verbrauchten Elektrolyten bei den Werken Inspiration und New-Cornelia wird durch einen hohen Gehalt an Eisenoxiden im verbrauchten Elektrolyten erklärt. Das Verhältnis des Kupfergehalts zum dreiwertigen Eisen im verbrauchten Elektrolyten beträgt bei diesen Werken nur 2,5 bis 5,6, während bei den Werken Andes und Tschukwikamata, Panda, dieses Verhältnis 8,2 bis 9,9 ist. Der hohe Gehalt an dreiwertigem Eisen im verbrauchten Elektrolyten des Werkes Inspiration wird aus besonderen Gründen erhalten, um eine vollständige Gewinnung des Kupfers aus den im auszulaugenden Erz enthaltenen sekundären Kupfersulfiden, die in der angesäuerten Lösung des Ferrisulfats löslich sind, zu gewährleisten. Eine gewisse Verringerung der Stromausnutzung wird durch eine zusätzliche Gewinnung des Sulfidkupfers aus dem Erz kompensiert. Die Stromausbeute, die bei einem niedrigen Gehalt an dreiwertigem Eisen 85 bis 91% erreicht und bei einem hohen Gehalt auf 62 bis 68% abfällt, steht in einer eindeutigen Verbindung mit dem Gehalt an Eisenoxiden.

Tafel 38

**Zusammensetzung des Elektrolyten
bei den Werken für hydrometallurgische Gewinnung von Kupfer**

Werk	Strom- ausbeute, %	wird der Elektrolyse zugeführt, g/l			kommt aus der Elektrolyse, g/l			Cu Fe (oxydiertes)
		Cu	H ₂ SO ₄	Fe (oxy- diertes)	Cu	H ₂ SO ₄	Fe (oxy- diertes)	
Andes Kopper								
Co	86—91	29,2	47,8	keine	10,71	75,95	1,08	9,9
Inspiration	62—68	26,4	33,8	4,0	21,6	41,1	8,6	2,5
Tschukwikamata	85—90	21,26	nicht angegeb.	nicht angegeb.	15,6	60,0	1,90	8,2
Panda	79,83	30,51	5,50	0,2	16,26	34,35	1,66	9,8
New-Cornelia	80	27,0	21,6	1,1	24,2	23,3	4,3	5,6

Beispiel 66: Berechnung der wichtigsten technologischen Kennwerte

Es sind die wichtigsten Kennwerte der Elektrolytenabteilung eines hydro-metallurgischen Werkes mit einer Leistung von 30000 t Kupfer im Jahr, welches ein oxydiertes Kupfererz verarbeitet, zu berechnen.

Berechnung: Die tägliche Leistung der Abteilung beträgt:

$$m = \frac{30000}{360} = 83,33 \text{ t.}$$

Ein Strom mit einer Dichte D_K wird im Laufe von 23,5 Stunden auf 1 m^2 $1,186 \eta_i D_K \cdot 23,5$ t Kupfer in 24 Stunden niedergeschlagen. Daraus finden wir die gesamte Kathodenfläche zu:

$$F = \frac{m \cdot 1000 \cdot 1000}{1,186 \cdot \eta_i \cdot D_K \cdot 23,5}.$$

Die kathodische Stromausbeute nehmen wir für die Berechnung mit 85% an. Die Stromdichte schwankt bei den im Betrieb befindlichen Werken zwischen 115 und 165 A/m² und ist bedeutend niedriger als bei der Elektroraffinierung des Kupfers. In unserer Berechnung nehmen wir $D_K = 140 \text{ A/m}^2$ an. Dann erhält man:

$$F = \frac{m \cdot 10^6}{1,186 \eta_i D_K 23,5} = \frac{83,33 \cdot 10^6}{1,186 \cdot 0,85 \cdot 140 \cdot 23,5} = \frac{83,33 \cdot 10^6}{3315} = 25010 \text{ m}^2.$$

Gesamtzahl der Bäder

Die Stromstärke in jedem Bad erreicht bei den in Betrieb befindlichen Werken sogar 36000 A. Die hohe Stromstärke erfordert jedoch den Bau von sehr langen Bädern. Deswegen beschränken wir uns auf eine Stromstärke von 7500 A, um die Bäder nach dem System von *Siemens-Halske* anschließen zu können (die Elektroden parallel zum Strom des Elektrolyten, die Bäder in einer Kaskade längs der langen Wand).

Die Oberfläche der Kathoden in jedem Bad beträgt:

$$f_B = \frac{I}{D_K} = \frac{7500}{140} = 53,6 \text{ m}^2.$$

Nach Division von F durch f_B erhalten wir die Gesamtzahl der Bäder:

$$N = \frac{F}{f_B} = \frac{25010}{53,6} = 468 \text{ Bäder.}$$

Zur bequemerer Planung nehmen wir 480 Bäder an, deren Fläche beträgt:

$$f_B = \frac{25010}{480} = 52,3 \text{ m}^2 \text{ in einem Bad und } D_K = \frac{7500}{52,3} = 143 \text{ A/m}^2.$$

16. Elektrolytische Gewinnung von Kupfer

159

Anzahl der Elektroden im Bad

Wenn man die Abmessungen des im Elektrolyten getauchten Teils der Kathode mit $1 \times 1,2 \text{ m}^2$ annimmt, erhalten wir die Anzahl der Kathoden in jedem Bad:

$$n_K = \frac{f_B}{f_K} = \frac{52,3}{2 \cdot 1,0 \cdot 1,2} = 21,8 \approx 22 \text{ Kathoden,}$$

folglich beträgt die Anzahl der Anoden 23, die aus einem antimonhaltigen Blei angefertigt werden (es wird angenommen, daß in der Lösung keine Nitrate vorhanden sind).

Kathodenperiode

An der Kathode werden in 24 Stunden niedergeschlagen:

$$q = \frac{m}{N n_K} = \frac{83,3333}{480 \cdot 22} = \frac{83333}{10560} = 7,89 \text{ kg Kupfer.}$$

Das Gewicht der Kathode schwankt zwischen 40 bis 45 bis zu 68 kg. Folglich beträgt die Kathodenperiode fünf bis acht Tage in Abhängigkeit von der Qualität des Anodenrückstands.

Volumen des Bades

Für die beispielsweise Bestimmung des Badvolumens müssen wir die Entfernung zwischen den Mitten der Elektroden festlegen; diese Entfernung beträgt bei der überwiegenden Mehrzahl der Werke 90 mm bei einer Stärke der Anode von 13 mm. In diesem Fall beträgt die Entfernung zwischen der Kathode und der Anode zu Beginn der Elektrolyse 38 mm.

Die Länge des Bades ist $L = (n_A - 1) \cdot 90 + 2 \cdot 200 = 1980 + 400 = 2380 \text{ mm.}$

Die Tiefe des Bades ist $H = 1200 + 200 = 1400 \text{ mm.}$

Die Breite des Bades ist $B = 1000 + 2 \cdot 75 = 1150 \text{ mm.}$

Das Volumen des Bades, welches mit dem Elektrolyten gefüllt ist, beträgt dann: $V = 2,38 \cdot 1,4 \cdot 1,15 = 3,83 \text{ m}^3.$

Zusammensetzung der Elektrolyten

Wir nehmen an, daß der Kupfergehalt in der der Elektrolyse zugeführten Lösung 27 g/l und der Schwefelsäuregehalt 40 g/l betragen. Der verbrauchte Elektrolyt hat die Zusammensetzung: 16 g/l Cu und 40 g/l H_2SO_4 :

$$40 + \frac{(27 - 16) \cdot 98,05}{63,57} = 40 + 17 = 57 \text{ g/l.}$$

Unterteilung der Bäder

Die 480 Bäder unterteilen wir in drei Serien zu je 160 Bädern. Jede Serie wird wiederum in 16 Sektionen zu 10 Bädern in der Sektion unterteilt. Eine Sektion besteht aus zwei Kaskaden zu 5 Bädern in der Kaskade.

Die Verteilung der Bäder in der Serie ist in Bild 16 dargestellt.

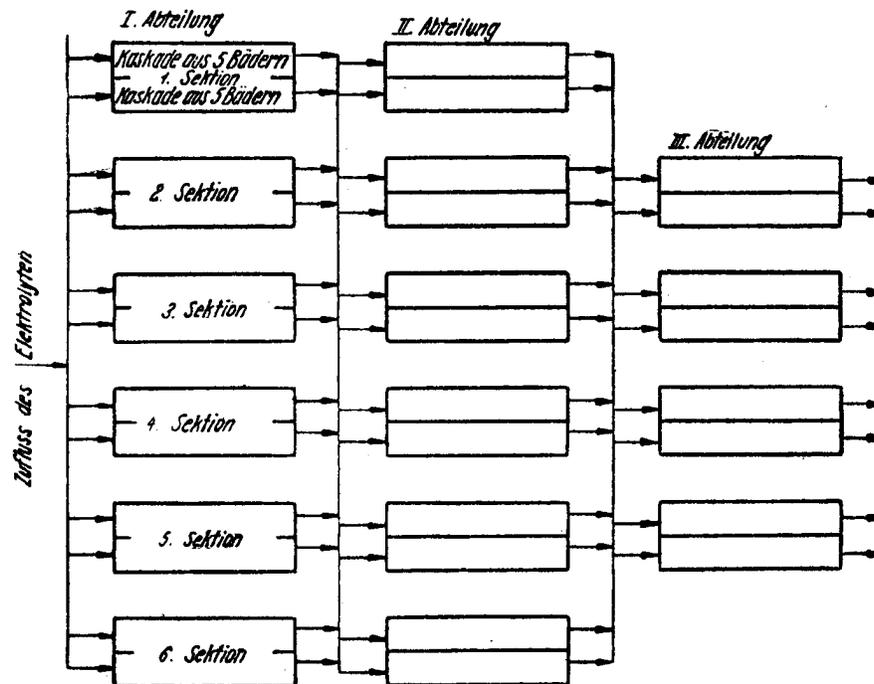


Bild 16. Schema der Verteilung der Bäder in einer Serie

Bestimmung des Volumens des in den Bädern zirkulierenden Elektrolyten

Die Menge des Elektrolyten wird nach folgender Formel berechnet:

$$V = \frac{Iq\eta_i N}{p_1 - p_2},$$

wo V die Menge des Elektrolyten in l/h;

I die Stromstärke in jedem Bad in A;

q das elektrochemische Äquivalent des Metalls auf 1 A/h;

η_i die kathodische Stromausbeute in Teilen der Einheit;

N die Anzahl der Bäder;

p_1 der Gehalt an Metall im in das Bad eingeführten Elektrolyten in g/l;

p_2 der Gehalt an Metall im aus dem Bad abgeführten Elektrolyten in g/l

ist.

16. *Elektrolytische Gewinnung von Kupfer*

161

Für unser Beispiel beträgt dann das Volumen des Elektrolyten in einer Serie (160 Bäder):

$$V = \frac{7500 \cdot 1,186 \cdot 0,85 \cdot 160}{27 - 16} = \frac{1,21 \cdot 10^6}{11} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ l/h} = 110 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Wie aus Bild 16 ersichtlich ist, wird der Strom des Elektrolyten in 12 parallele Ströme zerteilt (6 Sektionen zu 2 Kaskaden). Die Menge des in eine jede Kaskade zugeführten Elektrolyten beträgt demnach:

$$V_1 = \frac{V}{12} = \frac{110}{12} = 9,17 \text{ m}^3/\text{h} = 0,1526 \text{ m}^3/\text{min} = 152,6 \text{ l/min}.$$

So groß ist die Menge des Elektrolyten, der in das erste Bad einer jeden Kaskade der ersten und der zweiten Abteilung zugeführt wird. In der dritten Abteilung sind nur 8 Kaskaden. Das Volumen des Elektrolyten, der in das erste Bad der Kaskade der dritten Abteilung zugeführt wird, beträgt dann:

$$V_2 = \frac{V}{8} = \frac{110}{8} = 13,75 \text{ m}^3/\text{h} = 0,229 \text{ m}^3/\text{min} = 229 \text{ l/min}.$$

Dauer der Zirkulation

Die Zeit, die für den Durchfluß der Lösung durch die erste Abteilung benötigt wird, kann aus folgendem Verhältnis berechnet werden:

$$t_1 = \frac{V \cdot 5}{0,1526},$$

wo $V \cdot 5$ das Volumen der Bäder in einer Kaskade ist.

Bereits weiter oben haben wir gefunden, daß das Volumen eines Bades $3,83 \text{ m}^3$ beträgt. Das Volumen der Anoden ist: $23 \cdot 1,0 \cdot 1,2 \cdot 0,013 = 0,36 \text{ m}^3$ und das Volumen der Kathoden (zu Beginn der Elektrolyse) $22 \cdot 1,2 \cdot 0,0008 = 0,021 \text{ m}^3$. Das freie Volumen des Bades ist dann: $V = 3,83 - 0,38 = 3,45 \text{ m}^3$. Die Zeit des Durchflusses des Elektrolyten durch die erste Abteilung beläuft sich auf:

$$t_1 = \frac{3,45 \cdot 5}{0,1526} = 113 \text{ min} = 1 \text{ Std. } 53 \text{ min}.$$

Die Zeit des Durchfließens durch die zweite Abteilung beläuft sich ebenfalls auf 1 Std. 53 Min. und durch die dritte Abteilung:

$$\frac{113 \cdot 4}{6} = 75 \text{ min}.$$

Insgesamt beträgt die Dauer der Zirkulation: 1 Std. 53 Min. + 1 Std. 53 Min. + 1 Std. 15 Min. = 5 Std. 1 Min.

Die Arbeitsspannung im Bad

Der dem Bad zugeführte Elektrolyt enthält 27 g/l Cu und $40 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$; der verbrauchte Elektrolyt enthält 16 g/l Cu und $57 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$. Die Temperatur desselben ist 35° C . Wir berechnen jetzt den spezifischen Widerstand des

mittleren Elektrolyten und vernachlässigen dabei die in ihm enthaltenen Beimengungen in der Annahme, daß der Kupfergehalt 21,5 g/l und der Schwefelsäuregehalt 48,5 g/l betragen. Die spezifische Leitfähigkeit einer solchen Lösung beträgt nach den Angaben von *Richardson, Taylor, Karn* und *Chank* [12] 0,2 Siemens/cm³ und der Widerstand $\varrho = 5 \Omega/\text{cm}^3$.

Dann ist der Widerstand des Elektrolyten zwischen den Elektroden:

$$R = \varrho \frac{l}{F} = 5 \cdot \frac{3,8}{100 \cdot 120} = \frac{19}{12 \cdot 1000} = 0,0016 \Omega.$$

Der Widerstand des Bades bei 22 parallel geschalteten Kathoden beträgt:

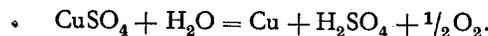
$$R = \frac{0,0016}{2 \cdot 22} = \frac{0,0016}{44} = 0,0000365 \Omega,$$

und der Spannungsabfall bei einer Stromstärke in einem jeden Bad von 7500 A ist

$$E_A = 0,0000365 \cdot 7500 = 0,275 \text{ V.}$$

Zersetzungsspannung

Im Bad verläuft folgende Reaktion:

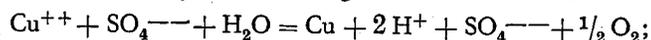


Der Wärmeeffekt dieser Reaktion ist: $194,650 + 68,380 - 208,000 = 55,030 \text{ cal}$,

Nach der Regel von *Thompson* erhalten wir:

$$E_d = \frac{Q}{2Fk} = \frac{55,030}{2 \cdot 96500 \cdot 0,239} = 1,19 \text{ V.}$$

Unter Benutzung der Tafel der freien Energien oder der Spannungsreihe findet man die freie Energie der oben ausgeschriebenen Reaktion:



$$A = A(\text{Cu}^{++}) + A(\text{H}_2\text{O}) = -15910 + 56560 = 40550 \text{ cal.}$$

$$E = \frac{A}{nFk} = \frac{40550}{2 \cdot 23060} = 0,884 \text{ V.}$$

Diese beiden Ergebnisse sind nicht genau, da sie sich auf einen Elektrolyten mit einer Aktivität der Kupferionen von der Größe 1 beziehen. Für die praktische Lösung wird die Zersetzungsspannung einen anderen Wert haben.

Das Potential der Kathode ist:

$$e_K = e_{\text{O,Cu}} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{Cu}} + \eta_{\text{Cu}} = -0,344 - \frac{8,316 \cdot 308}{96500} 2,303 \lg a_{\text{Cu}}$$

$$= -0,344 - \frac{0,0611}{2} \lg C_{\text{Cu}} \gamma_{\text{Cu}} = -0,344 - 0,0305 \lg 0,338 \cdot 0,078$$

$$= -0,344 - 0,0305 \lg 0,0262 = -0,344 - 0,0305 (-1,582)$$

$$= -0,344 + 0,048 = -0,296 \text{ V.}$$

Das Potential der Anode ist:

$$\begin{aligned} e_A &= e_{0,0_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} - \eta_{0_2} = -0,398 + 0,0611 \lg a_{\text{OH}^-} - 0,5 \\ &= -0,898 + 0,0611 \lg a_{\text{OH}^-} \\ C_{\text{H}^+} &= 0,5 \cdot 2 = 1,0 \text{ gmol/l.} \\ (\text{OH}^-) &= \frac{K_w}{(\text{H}^+)} = \frac{2,9 \cdot 10^{-14}}{1} = 2,9 \cdot 10^{-14} \text{ gmol/l.} \end{aligned}$$

Der Koeffizient der Aktivität des OH^- -Ions ist mit 0,75 anzusetzen. Dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} e_A &= -0,898 + 0,0611 \lg 0,75 \cdot 2,9 \cdot 10^{-14} = -0,898 + 0,0611 \lg \\ 2,175 \cdot 10^{-14} &= -0,898 + 0,0611 (-13,68) = -0,898 - 0,836 \\ &= -1,734 \text{ V.} \end{aligned}$$

Folglich beträgt die elektromotorische Kraft der Reaktion:

$$E = e_A - e_K = -1,734 - (-0,296) = -1,734 + 0,296 = -1,438 \text{ V,}$$

und die Zersetzungsspannung:

$$V_B = -E = -(-1,438) = 1,438 \text{ V.}$$

Ohne Berücksichtigung der Überspannung des Sauerstoffs an der Anode hatten wir für E den Wert von 0,938 erhalten, d. h. einen kleineren Wert als nach der *Thompson-Regel*, jedoch einen größeren als nach der Formel von *Gibbs-Helmholtz*.

Der Spannungsabfall in den Kontakten beträgt:

$$E_K = 0,05 \text{ V.}$$

Der Spannungsabfall in der Bleianode:

$$E_A = 0,010 \text{ V.}$$

Der Widerstand der Bordschienen (2 Schienen in einer Kaskade aus 5 Bädern). Die Länge der Schiene beträgt 22 m. Die Stromstärke in der Schiene ist 7500 A, die Temperatur der Schiene 30° C . Der Querschnitt der Schiene ist dann:

$$F = \frac{7500}{0,8} = 9400 \text{ mm}^2$$

$$R = \rho \frac{l}{F} = 0,0175 \frac{2,2}{9400} = 4,6 \cdot 10^{-6} \Omega,$$

und bei $t = 30^\circ \text{ C}$:

$$R_t = R_{15} (1 + 0,004 \cdot 15) = 4,6 \cdot 10^{-6} (1,06) = 4,9 \cdot 10^{-6} \Omega.$$

Dann wird der Widerstand der beiden Schienen in der Kaskade ungefähr 10^{-5} Ohm betragen.

Der Spannungsabfall in den Schienen.

$$E = IR = 10^{-5} \cdot 7500 = 0,075 \text{ V.}$$

Diese Spannung bezieht sich auf 5 Bäder der Kaskade; dann entfällt auf ein jedes Bad:

$$\frac{0,075}{5} = 0,015 \text{ V.}$$

Der Widerstand des an der Anode niedergeschlagenen Schlammes und die Konzentrationspolarisation betragen ungefähr 0,15 V. Die Spannung im Bad beträgt dann:

$$E_B = 0,275 + 1,438 + 0,05 + 0,01 + 0,015 + 0,15 = 1,94 \text{ V.}$$

Diese Spannung liegt sehr nahe bei der im Bad vom Werk *Andes Kopper Co.* (1,89 V). Dieser Zahlenwert ist etwas niedriger als bei den anderen Werken (2,1 bis 2,2 V) und erklärt sich durch eine sehr kleine Entfernung zwischen den Elektroden, sowie auch dadurch, daß wir bei der Berechnung die Beimischungen im Elektrolyten, die den Widerstand und die Zersetzungsspannung erhöhen, nicht berücksichtigt haben.

Die Spannung für alle 480 Bäder beträgt somit:

$$E = 480 \cdot 1,94 = 932 \text{ V,}$$

und unter Berücksichtigung des Spannungsabfalls in den Stromzuführungsschienen ist die Gesamtspannung:

$$E = 932 \cdot 1,02 = 952 \text{ V.}$$

Der Energieverbrauch an Gleichstrom beläuft sich auf:

$$W = \frac{952 \cdot 7500 \cdot 24}{1000 \cdot 83,33} = 2065 \text{ kWh auf 1 t Kathodenniederschlag.}$$
 Der Energieverbrauch für die elektrochemischen Prozesse, bezogen auf 1 t Kathodenkupfer, ist dann

$$W_1 = \frac{1,438 \cdot 480 \cdot 7500 \cdot 24 \cdot 0,85}{1000 \cdot 83,33} = 1268 \text{ kWh.}$$

Der Energieverbrauch für die Zersetzung des schwefelsauren Kupfers, bezogen auf 1 t Kathodenkupfer, beträgt somit:

$$W_2 = \frac{0,85 \cdot 0,938 \cdot 480 \cdot 7500 \cdot 24}{1000 \cdot 83,33} = 827 \text{ kWh.}$$

Die Energieausbeute beträgt dann:

$$B = \frac{W_2}{W} \cdot 100 = \frac{827}{2065} 100 = 40,0 \%.$$

Der Wirkungsgrad der Elektrolytenanlage beläuft sich auf:

$$K = \frac{W_1}{W} \cdot 100 = \frac{1,268}{2,065} 100 = 61,4 \%.$$

Anlage 1
Tafel der Atomgewichte der Elemente

Lfd. Nr.	Element	Chemische Zeichen	Ordnungszahlen	Atomgewicht
1.	Stickstoff	N	7	14,008
2.	Actinium	Ac	89	227,0
3.	Aluminium	Al	13	26,97
4.	Argon	A	18	39,944
5.	Barium	Ba	56	137,36
6.	Beryllium	Be	4	9,02
7.	Bor	B	5	10,82
8.	Brom	Br	35	79,916
9.	Vanadium	V	23	50,95
10.	Wismut	Bi	83	209,00
11.	Wasserstoff	H	1	1,0078
12.	Wolfram	W	74	183,92
13.	Gadolinium	Gd	64	156,9
14.	Gallium	Ga	31	69,72
15.	Hafnium	Hf	72	178,6
16.	Helium	He	2	4,003
17.	Germanium	Ge	32	72,60
18.	Holmium	Ho	67	163,5
19.	Dysprosium	Dy	66	162,46
20.	Europium	Eu	63	152,0
21.	Eisen	Fe	26	55,85
22.	Gold	Au	79	197,2
23.	Indium	In	49	114,76
24.	Jod	J	53	126,92
25.	Iridium	Ir	77	193,1
26.	Ytterbium	Yb	70	173,04
27.	Yttrium	Y	39	88,92
28.	Kadmium	Cd	48	112,41
29.	Kalium	K	19	39,096
30.	Kalzium	Ca	20	40,08
31.	Sauerstoff	O	8	16,0000
32.	Kobalt	Co	27	58,94
33.	Silizium	Si	14	28,06
34.	Krypton	Kr	36	83,7
35.	Xenon	Xe	54	131,3
36.	Lanthan	La	57	138,92
37.	Lithium	Li	3	6,940
38.	Lutetium	Lu	71	174,99
39.	Magnesium	Mg	12	24,32
40.	Masurium	Ma	43	98,0
41.	Mangan	Mn	25	54,93
42.	Kupfer	Cu	29	63,57
43.	Molybdän	Mo	42	95,95
44.	Arsen	As	33	74,91
45.	Natrium	Na	11	22,997

Fortsetzung Anlage I

Lfd. Nr.	Element	Chemische Zeichen	Ordnungszahlen	Atomgewicht
46.	Neodym	Nd	60	144,27
47.	Neon	Ne	10	20,183
48.	Nickel	Ni	28	58,69
49.	Niobium	Nb	41	92,91
50.	Zinn	Sn	50	118,70
51.	Osmium	Os	76	190,2
52.	Paladium	Pd	46	106,7
53.	Platin	Pt	78	195,23
54.	Polonium	Po	84	210,0
55.	Praseodym	Pr	59	140,92
56.	Protactinium	Pa	91	231,0
57.	Radium	Ra	88	226,05
58.	Radon	Rn	86	222,0
59.	Rhenium	Re	75	186,31
60.	Rhodium	Rh	45	102,91
61.	Quecksilber	Hg	80	200,61
62.	Rubidium	Rb	37	85,48
63.	Ruthenium	Ru	44	101,7
64.	Samarium	Sm	62	150,43
65.	Blei	Pb	82	207,21
66.	Selen	Se	34	78,96
67.	Schwefel	S	16	32,06
68.	Silber	Ag	47	107,880
69.	Scandium	Sc	21	45,10
70.	Strontium	Sr	38	87,63
71.	Antimon	Sb	51	121,76
72.	Thallium	Tl	81	204,39
73.	Tantal	Ta	73	180,88
74.	Tellur	Te	52	127,61
75.	Terbium	Tb	65	159,2
76.	Titan	Ti	22	47,90
77.	Thorium	Th	90	232,12
78.	Thulium	Tm	69	169,4
79.	Kohlenstoff	C	6	12,01
80.	Uran	U	92	238,07
81.	Phosphor	P	15	30,98
82.	Fluor	F	9	19,00
83.	Chlor	Cl	17	35,457
84.	Chrom	Cr	24	52,01
85.	Caesium	Cs	55	132,91
86.	Cerium	Ce	58	140,13
87.	Zink	Zn	30	65,38
88.	Zirkonium	Zr	40	91,22
89.	Erbium	Er	68	167,2

Anlage II
Tafel der Energieäquivalente

	Erg.	Joul	kgm	kWh	PS-h	cal. (15°)	Liter-Atmos.	Gramm
1 Erg.	1	$0,9998 \cdot 10^{-7}$	$1,0198 \cdot 10^{-8}$	$2,7772 \cdot 10^{-14}$	$3,7770 \cdot 10^{-14}$	$2,3900 \cdot 10^{-8}$	$9,869 \cdot 10^{-10}$	$1,1116 \cdot 10^{-21}$
1 Joul	$0,0002 \cdot 10^7$	1	0,10200	$2,7778 \cdot 10^{-7}$	$3,7777 \cdot 10^{-7}$	0,23904	$9,871 \cdot 10^{-3}$	$1,1118 \cdot 10^{-14}$
1 Kg-Meter. .	$9,8059 \cdot 10^7$	9,8039	1	$2,7241 \cdot 10^{-6}$	$3,7039 \cdot 10^{-6}$	2,3435	$9,6741 \cdot 10^{-2}$	$1,0901 \cdot 10^{-13}$
1 kWh	$3,6007 \cdot 10^{13}$	$3,6000 \cdot 10^6$	$3,6710 \cdot 10^5$	1	1,3600	$8,6058 \cdot 10^5$	$3,5524 \cdot 10^4$	$4,0026 \cdot 10^{-8}$
1 PS-h	$2,647 \cdot 10^{13}$	$2,647 \cdot 10^6$	$2,299 \cdot 10^5$	0,7353	1	$6,327 \cdot 10^5$	$2,611 \cdot 10^4$	$2,943 \cdot 10^{-8}$
1 kl. Kaloric. 15°	$4,1841 \cdot 10^7$	4,1833	0,42670	$1,1620 \cdot 10^{-6}$	$1,5805 \cdot 10^{-6}$	1	$4,1279 \cdot 10^{12}$	$4,6511 \cdot 10^{-14}$
1 Liter-Atm. .	$1,0132 \cdot 10^9$	$1,0130 \cdot 10^2$	10,337	$2,8151 \cdot 10^{-5}$	$3,8294 \cdot 10^{-5}$	24,220	1	$1,1206 \cdot 10^{-12}$
1 Gramm. . . .	$8,996 \cdot 10^{20}$	$8,994 \cdot 10^{13}$	$9,174 \cdot 10^{12}$	$2,498 \cdot 10^7$	$3,398 \cdot 10^7$	$2,150 \cdot 10^{18}$	$8,875 \cdot 10^{11}$	1
Gaskonstante. R	$8,313 \cdot 10^7$	8,311	0,8476	$2,309 \cdot 10^{-6}$	$3,140 \cdot 10^{-6}$	$1,9865 \cdot 10^{-2}$	$8,2043 \cdot 10^{-2}$	$9,239 \cdot 10^{-14}$

LITERATURVERZEICHNIS

1. *A. W. Rakowski*, Kursus der physikalischen Chemie, Goschimisdat, 1939
- * 2. *G. German Creighton*, Grundlagen der Elektrochemie, Goschimisdat 1934
3. *G. Grube*, Grundlagen der theoretischen und praktischen Elektrochemie, ONTI, 1932
4. *N. A. Isgaryschew*, Elektrochemie der Bunt- und Edelmetalle, Zwetmetisdat, 1933
5. *W. Engelhardt*, Elektrometallurgie der wäßrigen Lösungen, ONTI, 1937
6. *J. W. Baimakow*, Elektrolyse in der Metallurgie, Band I, Elektrolyse in wäßrigen Lösungen, Metallurgisdat, 1939
7. *G. Hänsel*, Elektrotechnik in Aufgaben und Beispielen, Heft 1, Gleichstrom, Energoisdat, 1931
8. *Hofman*, Metallurgy of Zinc and Cadmium, 1922
9. *Hofman*, Metallurgy of Copper, 1924
10. *Donald M. Liddell*, Handbook of Non-Ferrous Metallurgy, vol. 11, 1926
11. *Addicks*, Copper Refining, 1921
12. *A. I. Gajew* und *O. A. Jessin*, Elektrolytische Raffinierung des Kupfers, ONTI, 1934
13. *A. Bulach*, Elektrolyse des Kupfers, Zwetmetisdat, 1933
14. *A. I. Gajew* und *O. A. Jessin*, Elektrolyse des Zinks, ONTI, 1937
15. Metallurgie des Kupfers, Sammlung von Aufsätzen der amerikanischen Gesellschaft der Berg- und Hütteningenieure, Übersetzungen unter der Redaktion von *L. M. Gasarjan*, ONTI, 1937
16. Metallurgie des Bleies, Sammlung von Aufsätzen der amerikanischen Gesellschaft der Berg- und Hütteningenieure, Übersetzungen unter der Redaktion von *L. M. Gasarjan* und *I. N. Moskwitin*, Metallurgisdat, 1941
17. Metallurgie des Zinks, Sammlung von Aufsätzen der amerikanischen Gesellschaft der Berg- und Hütteningenieure. Übersetzungen unter der Redaktion von *L. M. Gasarjan* und *I. N. Moskwitin*, Metallurgisdat, 1944

* Reighton and Creighton, "Electrochemistry" 1934

del. ref.

50X1-HUM

Page Denied